JAN 17 1922
CHEMICAL LIBRARY

ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS in Stockholm, E. BECKMANN in Großlichterfelde, G. BREDIG in Karlsruhe i. B.
K. COHEN in Utrecht, H. GOLDSCHMIDT in Kristiania, F. HABER in Dahlem,
A. HANTZSCH in Leipzig, A. HORSTMANN in Heidelberg, M. LE BLANC in Leipzig,
H. LE CHATELIER in Paris, O. LEHMANN in Karlsruhe, W. NERNST in Berlin,
A. A. NOYES in Pasadena, O. PETTERSSON in Stockholm, TH. W. RICHARDS in
Cambridge, R. SCHIFF in Pisa, T. E. THORPE in London, P. WALDEN in Rostock,
R. WEGSCHEIDER in Wien SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILHELM OSTWALD

GEH. REG.-RAT PROFESSOR DER UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

CARL DRUCKER

---

10. BAND, 5. HEFT

MIT 18 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

1921

Ausgegeben am 9. Dezember 1921

Inhalt.

Seite

Maximilian Camillo Neuburger, Die Existenz von Isotopen des Urans und das Meitnersche Kernmodell 321

Maximilian Camillo Neuburger, Das Meitnersche Kernmodell der Radioelemente als Grundlage einer Beziehung zwischen Reichweite und Gesamtzahl der Kernbausteine der α-Strahler 327

M. Ettisch, M. Polanyi und *K. Weissenberg*, Faserstruktur hartgezogener Metalldrähte. (Mit 8 Figuren im Text) 332

A. J. Rabinowitsch, Über die anomale Dissoziation in wässerigen Lösungen. I. Abhandlung. (Mit 3 Figuren im Text) 338

Rudolf Wegscheider, Zur Kenntnis der Zustandsgleichung von A. Wohl. (Mit 4 Figuren im Text) 361

M. Volmer und *J. Estermann*, Über den Verdampfungakoeffizienten und seine Beziehung zur Ostwaldschen Stufenregel. (Mit 3 Figuren im Text) 383

K. Fajans, Über Kraftwirkungen zwischen entfernteren Atomen im Diamanten und in aliphatischen Molekeln 395

Bücherschau.

Max Born, Die Relativitätstheorie Einsteins und die physikalischen Grundlagen 416

Von den in den Bänden 95 und ff. dieser Zeitschrift enthaltenen Beiträgen haben wir

Sonderabzüge

anfertigen lassen, die wir Interessenten einzeln käuflich abgeben. Bestellungen sind zu richten an die **Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. in Leipzig, Markgrafenstraße 4.**

JANKE & KUNKEL

Spezialfabrik elektrochemischer Apparate — **KÖLN** — Feinmechanisch-glastechnische Werkstätten

Alle Apparate für physikalische Chemie und Elektrochemie

Kapillar-Elektrometer
Widerstandssätze

Rheostate
Funken-Induktoren
Normalelektroden

Laboratoriums-Präzisions-Kleinmotoren

Elektroanalytische Laboratoriums-Einrichtungen

Eine Quarzglas-Quecksilberlampe

zu verkaufen. Angebote usw. unter S. 566 an die Annoncen-Expedition D. Schürmann, Düsseldorf

Die Existenz von Isotopen des Urans und das Meitnersche Kernmodell.

von

Maximilian Camillo Neuburger (Wien).

(Eingegangen am 10. 9. 21.)

Zwecks Einreihung des neuen Radioelements UZ_2 hat Otto Hahn [1]) das folgende Umwandlungsschema

$$U_{III}^{VI}\ \underset{240}{}\ \xrightarrow{\alpha}\ UZ_1^{IV}\ \underset{236}{}\ \xrightarrow{\beta}\ UZ_2^{V}\ \underset{236}{}\ \xrightarrow{\beta}\ U_{IV}^{VI}\ \underset{236}{}\ \xrightarrow{\alpha}$$

aufgestellt, durch welches auch die Diskrepanz im Atomgewicht des Urans (238·18 statt 238) erklärt werden soll. Durch dieses Umwandlungsschema wird die Existenz von zwei neuen Elementen vom Typus des Urans verlangt. Wir möchten einige Gegengründe, die sich auf Experimentalergebnisse stützen und gegen die Existenz der beiden Radioelemente Uran III und Uran IV sprechen, anführen.

1. Die von St. Meyer [2]) über die Intensität der α-Strahlung des Mischelements Uran ausgeführten Experimentaluntersuchungen haben solche Messwerte geliefert, dass höchstens nur noch ein Isotop des Urans existieren kann. Diese Werte sind mit der Existenz von mehr als drei Radioelementen vom Typus Uran nicht mehr verträglich.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **54**, 1131—1141 (1921); Nr. 6 und Festschrift der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft, S. 102 ff., Verlag Springer (1921).

[2]) Mitt. d. Inst. f. Radiumforschung, Nr. 23; Wiener Ber. **121** (IIa), 1403—1412 (1912).

2. Das Verhältnis $Pa : U$ hat Otto Hahn[1]) auf folgende Weise bestimmt: Es wurde zuerst die Aktivität des Mischelements Uran ($U_I + U_{II} + ?$) bestimmt, wobei gefunden wurde, dass einem Milligramm Uranelement bei der Schichtdicke Null eine Aktivität von 11·7 willkürlichen Einheiten zukommt. Die benutzte Uranpechblende hatte einen Gehalt von 60·7% Uranelement, so dass sich für die Aktivität der α-Strahlung von 1 g Uranpechblende der Wert von 7102 willkürlichen Einheiten ergab. Besitzt die aus 1 g Pechblende abgeschiedene Protactiniummenge — unter den gleichen Bedingungen gemessen wie das Mischelement Uran — die α-Aktivität a (bei Schichtdicke Null), so ist das Verzweigungsverhältnis $Pa : U$ in Prozenten durch die Formel (nach Hahn)

$$P = \frac{100\,a \cdot b}{7102}$$

gegeben, in welcher b die Anzahl der das Mischelement Uran bildenden Elemente vom Typus des Urans ist. Der Faktor a (die α-Aktivität von Pa) wurde von Hahn zu 107·5 willkürlichen Einheiten bestimmt. Da damals nur die beiden Isotopen Uran I und Uran II bekannt waren, so wurde für

$$b = 2$$

gesetzt. Das Verzweigungsverhältnis der Uran-, Radium- und Actiniumfamilie ergab sich daher zu 3·027%. Da wir jetzt wissen, dass ein drittes Isotop möglicherweise existieren könnte, müssen wir für

$$b = 3$$

setzen, und erhalten für das Verzweigungsverhältnis den Wert von 4·5%, welcher mit den von St. Meyer[2]) und G. Kirsch[3]) dafür experimentell gefundenen Werten von 4·12% bzw. 4·2% in halbwegs guter Übereinstimmung steht. Nimmt man aber mit Otto Hahn an, dass vier Isotope des Urans existieren, so muss man $b = 4$ setzen, und erhält dann für das Verzweigungsverhältnis den Wert von 6%, welcher mit den obigen auf experimentellem Wege bestimmten Werten nicht in Einklang zu bringen ist.

Die beiden hier angeführten Gegengründe zeigen deutlich, dass unmöglich vier Uranisotopen existieren können, und dass höchstens die Existenz von drei solchen Elementen des Urantypus möglich ist.

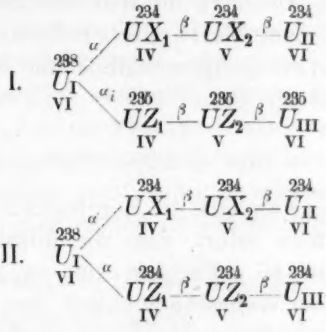
---

[1]) Physik. Zeitschr. **20**, 529 (1919).

[2]) Mitt. d. Inst. f. Radiumforschung, Nr. 130; Wiener Ber. **129**, 483 (1920).

[3]) Mitt. d. Inst. f. Radiumforschung, Nr. 127; Wiener Ber. **129**, 309 (1920).

Mit diesem Ergebnis stehen die beiden von M. C. Neuburger aufgestellten Umwandlungsschemata in bestem Einklang.



Nach Schema I tritt die Verzweigung[1]) durch Emission von α- und α_i-Teilchen (Atomkerne des Heliumisotops vom Atomgewicht 3 — Isohelium) ein, wodurch dem neuen Uranisotop das Atomgewicht 235 zuzuschreiben ist. Da bei Aufstellung dieses Zerfallsschemas auch die Berechnung des Verzweigungsverhältnisses nach dem Verfahren von A. Smekal durchgeführt wurde, wobei sich ein Wert von 3·3% ergab, Otto Hahn aber experimentell das Verhältnis $UZ : UX$ zu 2‰ bestimmte, lehnte Otto Hahn[2]) Schema I aus diesem Grunde als mit den experimentellen Ergebnissen im Widerspruch stehend ab. Dieser Grund für die Ablehnung von Schema I ist jedoch gegenstandslos geworden, da wir zeigen konnten[3]), dass das Berechnungsverfahren von Smekal überhaupt nicht anwendbar ist. Die theoretische Angabe über das Verzweigungsverhältnis muss daher wegfallen. Da andere Experimentalergebnisse nicht gegen Schema I sprechen, ja wie wir oben gezeigt haben, diesem Schema sogar den Vorzug vor dem Schema Otto Hahns geben, wäre wohl gegen dieses Schema I nichts mehr einzuwenden.

Auf Grund des Meitnerschen Kernmodells[4]) der Radioelemente wurde Schema II von M. C. Neuburger[5]) aufgestellt. Schema II verlangt statt ein Uranisotop vom Atomgewicht 235 ein solches vom Atomgewicht 234. Danach existieren also zwei Uranisotope mit dem

[1]) M. C. Neuburger, Die Naturwissenschaften **9**, 235—236 (1921), Nr. 14.

[2]) Die Naturwissenschaften **9**, 236 (1921), Nr. 14.

[3]) M. C. Neuburger, Zeitschr. f. physik. Chemie **99**, 168—171 (1921).

[4]) Lise Meitner, Die Naturwissenschaften **9**, 423—427 (1921), Nr. 22.

[5]) Das Problem der Genesis des Actiniums, S. 48, Verlag von Ferd. Enke, Stuttgart 1921.

gleichen Atomgewicht (U_{II} und U_{III}). Das von Hahn festgestellte Verhältnis von $UZ : UX$ von $2\,^0/_{00}$ steht mit diesem Schema II in vorzüglicher Übereinstimmung. Denn da die Wahrscheinlichkeit der Emission eines α-Teilchens nach dem Meitnerschen Kernmodell bei Uran I so gering ist, kann das Verzweigungsverhältnis nur wenige Promille betragen. Die Kernformel für Uran I ist:

$$N_k^{U_I} = 46\,\alpha + 13(\alpha' + 2\beta) + 2(H^+ + e).$$

Betrachtet man zum Vergleich die Kernformeln der anderen Radioelemente, so erkennt man sofort, dass die Anzahl von $13\,(\alpha' + 2\beta)$-Teilchen gegenüber den 46 α-Teilchen viel zu gross ist, und daher ganz besonders grosse Wahrscheinlichkeit (fast Sicherheit) der Aufspaltung eines $(\alpha' + 2\beta)$-Teilchens und nur sehr geringe Wahrscheinlichkeit für die Emission eines α-Teilchens besteht, womit, wie schon hervorgehoben wurde, das experimentelle Ergebnis Otto Hahns in bester Übereinstimmung steht.

Da aus UZ_2 als fünfwertiger β-Strahler ein Element vom Typus des Urans sicher entsteht, möchten wir noch eine Tatsache erwähnen, die auch gegen die Existenz eines dritten Uranisotops spricht, nach welcher also — sie ist experimentell begründet — nicht mehr als zwei Elemente vom Urantypus existieren können. Wir wollen auch zeigen, dass diese Schwierigkeit — Schema I und auch Schema II verlangen einen dritten Isotopen des Urans — nur durch das schon anderweitig sehr gut fundierte Meitnersche Kernmodell befriedigend gelöst werden kann.

Die Lebensdauer, bzw. die Zerfallskonstante von Uran I lässt sich aus der Zahl der von 1 g Uranelement pro Sekunde emittierten α-Teilchen dann berechnen, wenn man weiss, aus wievielen α-Strahlern das Mischelement Uran zusammengesetzt ist. Nur wenn zwei Uranisotopen existieren, erhält man einen, mit den auf andere Weise experimentell bestimmten Werten in Übereinstimmung stehenden Wert. Legt man jedoch die Existenz von drei Uranisotopen zugrunde, so erhält man für die Lebensdauer von Uran I einen Wert von $1{\cdot}1 \cdot 10^{10}$ Jahren, welcher fast doppelt so gross ist, wie die experimentell festgestellten Werte. Aus diesem Wert folgt, dass auch die Existenz eines dritten Uranisotops anzuzweifeln ist.

Das Element Uran III in Schema II muss nun nach dem Meitnerschen Kernmodell und der Einteilung der radioaktiven Isotopen[1])

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **99**, 1—7 (1921); Nr. 1.

von M. C. Neuburger mindestens ein „Isotop dritter Ordnung" sein, daher könnte dieser Isotop eine andere Zerfallskonstante besitzen als Uran II. Da nun aber nach obigen Ausführungen auch die Existenz eines dritten Isotopen des Urans — auf Grund der Zählungen, der von 1 g des Mischelements Uran pro Sekunde ausgesandten α-Teilchen — nicht möglich erscheint, könnte das Uran III vom Zerfallschema II nur ein „Isotop vierter Ordnung" sein, d. h. seine Zerfallskonstante ist die gleiche wie die von Uran II und Uran III ist mit dem bekannten Radioelement Uran II vollkommen identisch. Nach dem Meitnerschen Kernmodell ist die Kernformel von Uran II

$$N_k^{U_{II}} = 46\,\alpha + 12(\alpha' + 2\beta) + 2(H^+ + e).$$

und von Uran III (nach Schema II)

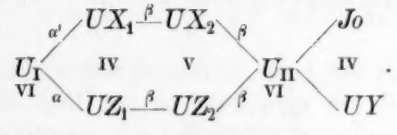
$$N_k^{U_{III}} = 45\,\alpha + 12(\alpha' + 2\beta) + \alpha' + 2(H^+ + e).$$

Das mit α' bezeichnete α-Teilchen stammt aus dem elektrisch neutralen Kernteil, ist aber im Uran III-Kern zu einem mit α bezeichneten α-Teilchen[1]) geworden, da es ja durch keine β-Elektronen mehr neutralisiert ist. Dieses α'-Teilchen ist mit den α-Teilchen (He^{++} mit freier Ladung) identisch geworden. Die Formel für den Aufbau des Uran III-Kerns ist daher zu schreiben:

$$N_k^{U_{III}} = 46\,\alpha + 12(\alpha' + 2\beta) + 2(H^+ + e).$$

Diese Kernformel, welche mit der von Uran II genau übereinstimmt, würde für einen „Isotopen dritter Ordnung" genügen. Da wir nun nach dem Vorstehenden wissen, dass bei Uran III auch die Zerfallskonstante mit der von Uran II identisch sein muss, so müsste Uran III mindestens ein „Isotop vierter Ordnung" sein. Es würden dann aber immer noch drei Isotopen des Urans existieren. Da dies wie wir gesehen haben, wegen der Anzahl der ausgesandten α-Teilchen nicht möglich ist, so müssen Uran II und Uran III ein und dasselbe Element sein. Wir bekommen somit das Umwandlungsschema:

III.



Dieses Schema III steht mit allen Experimentalergebnissen über Uran und Uran Z vollkommen in Einklang.

[1]) Siehe die zitierte Arbeit von Lise Meitner.

Wir haben hier gezeigt, dass auf Grund experimenteller Ergebnisse die Existenz von mehr als zwei Uranisotopen (U_I und U_{II}) nicht möglich ist, und haben zugleich ein Experimentalverfahren zur Unterscheidung von „Isotopen vierter Ordnung" angegeben. Es ist dies die Zählung der emittierten Teilchen. Lässt sich die Zahl der ausgesandten Teilchen mit der Zerfallskonstante in Einklang bringen, so besteht die betreffende Substanz nicht aus „Isotopen vierter Ordnung", sondern ist nur ein einziges Element. Ob das durch Verzweigung von Radium *C* entstehende *D*-Produkt aus „Isotopen vierter Ordnung" zusammengesetzt ist, oder nur ein einziges Radioelement ist, kann nur durch eine Zählung der emittierten β-Teilchen endgültig entschieden werden.

Man könnte aber den Einwand machen, dass die nach dem Schema von Otto Hahn möglicherweise existenzfähigen neuen Uranisotopen Uran III und Uran IV ja in gar keinem genetischen Zusammenhang mit Uran I und Uran II stehen, so dass ihre Existenz trotz der Ergebnisse über die Zählung der α-Teilchen des Mischelements Uran möglich ist. Das ist jedoch kein stichhaltiger Gegengrund, denn da Uran I nach experimentellen Ergebnissen eine Zerfallskonstante besitzt, welche etwas grösser ist als die auf Grund der Zählung der α-Teilchen berechnete, so ist die experimentell gefundene Anzahl der pro Sekunde von dem Mischelement Uran emittierten α-Teilchen eher etwas zu niedrig als die sich auf Grund der Zerfallskonstante von Uran I ergebende Anzahl der sekundlich emittierten α-Teilchen. Auch wenn man berücksichtigt, dass die neuen Uranisotopen von Otto Hahn nicht in genetischen Beziehungen mit Uran I oder Uran II stehen, so müsste die experimentell bestimmte Anzahl der pro Sekunde emittierten α-Partikel von „Uran" grösser sein, als sie tatsächlich gefunden wurde.

Es können daher nicht mehr als zwei Elemente vom Typus des Urans — nur Uran I und Uran II — existieren.

Kristiania, den 18. August 1921.

Das Meitnersche Kernmodell der Radioelemente als Grundlage einer Beziehung zwischen Reichweite und Gesamtzahl der Kernbausteine der α-Strahler.

von

Maximilian Camillo Neuburger (Wien).

(Eingegangen am 20. 9. 21.)

Die Reichweite fast aller α-Strahler lässt sich — wie H. Th. Wolff[1]) gezeigt hat — als Funktion der Kernmasse und der Kernladung

$$\log \overset{760}{R_0} = \xi \log \left(\frac{3}{4} M_k - Z + C\right) + \eta \qquad (1)$$

und weiter auch als Funktion der Gesamtzahl der den Atomkern bildenden Kernbausteine darstellen. Nimmt man für letztere Funktion das Meitnersche Kernmodell[2]) der Radioelemente zur Grundlage, nach welchem das Atomgewicht irgendeines Radiolementes durch die Gleichung

$$A = 4n + p \qquad (p = 0, 1, 2, 3) \qquad (2)$$

gegeben ist und der Aufbau des Atomkernes durch die Formeln

$$N = \frac{x}{2}\alpha + \left(n - \frac{x}{2}\right)(\alpha' + 2\beta) + p(H^+ + e) \qquad (3)$$

$$N = \frac{x+1}{2}\alpha + \left(n - \frac{x+1}{2}\right)(\alpha' + 2\beta) + \beta + p(H^+ + e) \qquad (4)$$

wiedergegeben wird, wobei Formel (3) für x als gerade und Formel (4) für x als ungerade Zahl gilt, so kann man aus der Anzahl der Kernbausteine die Reichweite der α-Strahlen berechnen.

---

[1]) Physik. Zeitschr. **22**, 352—353 (1921)), Nr. 12.

[2]) L. Meitner, Naturw. 9, 423—427 (1921), Nr. 22 und Zeitschr. f. Physik **4**, 146 bis 156 (1921), Nr. 1.

Da wir das Atomgewicht für die Kernmasse setzen dürfen, so erhält man, Ausdruck (2) in Gleichung (1) eingesetzt

$$\log \overset{760}{R_0} = \xi \log \left(3n - z + \frac{3}{4} p + C\right) + \eta. \tag{5}$$

Die Gesamtsumme der Kernbausteine ist nach Formel (3)

$$N_k = \frac{z}{2} + 3\left(n - \frac{z}{2}\right) + 2p$$

und weiter gleich

$$N_k = 3n - z + 2p. \tag{6}$$

Das gleiche Resultat liefert Formel (4).

Durch Ausdruck (6) geht Gleichung (5) in die Form

$$\log \overset{760}{R_0} = \xi \log \left(N_k - \frac{5}{4} p + C\right) + \eta \tag{7}$$

über. Setzt man für den Klammerausdruck in Gleichung (5) und (7) den Buchstaben $\mathfrak{N}$ so hat man

$$\mathfrak{N} = \left(3n - z + \frac{3}{4} p + C\right) = \left(N_k - \frac{5}{4} p + C\right) \tag{8}$$

und somit

$$\log \overset{760}{R_0} = \xi \log \mathfrak{N} + \eta \tag{9}$$

oder

$$\overset{760}{R_0} = \eta_1 \cdot \mathfrak{N}^{\xi}, \quad \text{wo} \quad n_1 = 10^{\eta}. \tag{10}$$

In Tabelle 1 sind die Werte von ξ, η, C, p, n, N_k, z und $\mathfrak{N}$, sowie die Ergebnisse der Berechnungen von $\overset{760}{R_0}$ angegeben. Es ist

$$\Delta_{\log} = \log \overset{760}{R_0}_{\text{ber.}} - \log \overset{760}{R_0}_{\text{beob.}}$$

und

$$\Delta_R = \overset{760}{R_0}_{\text{ber.}} - \overset{760}{R_0}_{\text{beob.}}.$$

Die prozentuale Abweichung zwischen Rechnung und Beobachtung ist durch

$$\frac{\overset{760}{R_0}_{\text{ber.}} - \overset{760}{R_0}_{\text{beob.}}}{\overset{760}{R_0}_{\text{ber.}}}$$

in Spalte 15 der Tabelle 1 angeführt.

Die Verzweigung der Uranfamilie bei Uran II kommt darin zum Ausdruck, dass z. B. Uran II und Protactinum mit den für Radium

Tabelle 1.

Substanz	ξ	η	p	C	n	$\varkappa$	N_k	$\Re$	$\log {}^{760}R_0$ berechnet	$\log {}^{760}R_0$ beobachtet	$\Delta_{\log}$	Mittlerer Fehler von $\log {}^{760}R_{0\,\text{ber.}}$	Δ_R	$\frac{{}^{760}R_{0\,\text{ber.}} - {}^{760}R_{0\,\text{beob.}}}{{}^{760}R_{0\,\text{ber.}}}$	Mittlerer Fehler von ${}^{760}R_{0\,\text{ber.}}$ in Prozenten
U_I					59	92	89	86·5	0·37271	0·37475	− 0·00204		− 0·011	− 0·005	
U_{II}	− 4·5805	+ 9·2453			58	92	86	83·5	0·44296	0·43933	+ 0·00363	± 0·00444	+ 0·023	+ 0·008	± **1·0** %
Jo					57	90	85	82·5	0·46702	0·46389	+ 0·00313		+ 0·021	+ 0·007	
Pa					57	91	84	81·5	0·49126	0·49693	− 0·00567		− 0·041	− 0·013	
				0											
Ra					56	88	84	81·5	0·54109	0·52329	+ 0·01780		+ 0·141	+ 0·040	
$Ra\,Em$			2		55	86	83	80·5	0·59530	0·59584	− 0·00054		− 0·005	− 0·001	
RaA					54	84	82	79·5	0·65042	0·65344	− 0·00302		− 0·031	− 0·006	
RaC'					53	84	79	76·5	0·81926	0·81811	+ 0·00115		+ 0·018	+ 0·003	
												± 0·00710			
$RdAc$				3	56	90	82	80·25	0·60894	0·60206	+ 0·00688	Bei Ausschluss	+ 0·064	+ 0·016	± 1·8 %
$AcEm$				4	54	86	80	78·25	0·72001	0·72263	− 0·00262	von Ra	− 0·032	− 0·006	Bei Ausschluss von
AcA	− 10·1211	+ 19·8840			53	84	79	77·25	0·77642	0·77379	+ 0·00263	und ThX	+ 0·036	+ 0·006	Ra und ThX
												dagegen			dagegen nur
Th					58	90	84	84	0·40814	0·41132	− 0·00318	nur	− 0·019	− 0·007	± **0·8** %
$RdTh$					57	90	81	81	0·56791	0·56446	+ 0·00345	± 0·00364	+ 0·029	+ 0·008	
ThX					56	88	80	80	0·62273	0·61022	+ 0·01251		+ 0·119	+ 0·028	
$Th\,Em$			0	0	55	86	79	79	0·67782	0·67572	+ 0·00210		+ 0·023	+ 0·005	
ThA					54	84	78	78	0·73409	0·73262	+ 0·00347		+ 0·018	+ 0·003	
ThC'					53	84	75	75	0·90656	0·91125	− 0·00469		− 0·088	− 0·011	

bzw. Radioactinium gültigen Werten von ξ, η, p und C, wie Tabelle 2 zeigt, gute Resultate für die Reichweite ihrer α-Strahlen geben. Die in dieser Arbeit benützten Werte von ξ und η sind dieselben die H. Th. Wolf für ein anderes Kernmodell — Aufbau des Atomkernes aus α- und α_i-Teilchen[1]) — berechnet hatte. Der Vergleich der Ergebnisse von H. Th. Wolff und der in Tabelle 1 angegebenen zeigt, dass mit dem Meitner schen Kernmodell als Grundlage die Resultate noch genauer werden. Sieht man von Radium und Thorium ab, so ist der mittlere Fehler nur $\pm 0{\cdot}8\,\%$. Auch Wolff muss von diesen beiden Radioelementen absehen, um zu einem mittleren Wert des Fehlers von etwas mehr als $\pm 1\,\%$ zu kommen. Bei Radium tritt in Wolffs Tabelle 2[2]) kein nennenswerter Fehler auf, obwohl gerade dort ein grösserer Wert des Fehlers vorhanden ist. Seine Tabelle 2 ist wie folgt zu korrigieren:

Tabelle 2.

Substanz	z_i	η	p	C	n	x	N_k	$\mathfrak{N}$	$^{760}\log R_0$ berechnet	$^{760}\log R_0$ beobachtet	$\Delta_{\log}$	Δ_R	$\frac{^{760}R_{0\,\text{ber.}} - {}^{760}R_{0\,\text{beob.}}}{^{760}R_{0\,\text{ber.}}}$
U_{II}	10·1211	+ 19·884	2	0	58	92	86	83·5	0·43450	0·43933	− 0·00483	− 0·030	− 0·011
Pa				3	57	91	84	82·25	0·50096	0·49693	+ 0·00403	+ 0·029	+ 0·009
				4									

$^{760}R_{0_{\text{beob.}}}$ ist bei Radium 3·336 cm,

da

$$^{760}R_{15} = 3{\cdot}52 \text{ cm}$$

ist, daher

$$\log {}^{760}R_{0_{\text{beob.}}} = 0{\cdot}52329$$

und nicht 0·496. $\Delta_{\log}$ wird somit − 0·0321 und nicht − 0·00567. Δ_R ist also − 0·237 cm und der Einzelfehler bei Radium nach Wolff fast $8\,\%$.

Mittels der hier angegebenen Beziehung zwischen Reichweite und Gesamtsumme der Kernbausteine mit dem Meitner schen Kernmodell als Grundlage lassen sich die Reichweite hypothetischer α-Strahler — wie z. B.

[1]) Siehe M. C. Neuburger, Das Problem der Genesis des Actiniums, S. 38. Verlag von Ferdinand Enke. Stuttgart 1921.

[2]) Loc. cit.

die hypothetischen Radioelemente Uran III und Uran IV nach dem Umwandlungsschema

$$\overset{240}{\underset{\text{VIa}}{U_{\text{III}}}} \xrightarrow{\alpha'} \overset{236}{\underset{\text{IVa}}{UZ_1}} \xrightarrow{\beta} \overset{236}{\underset{\text{Va}}{UZ_2}} \xrightarrow{\beta} \overset{236}{\underset{\text{VIa}}{U_{\text{IV}}}}$$

von Otto Hahn[1]) — mit grosser Genauigkeit berechnen. Es ist interessant, dass sich für die Reichweiten der α-Strahler Uran III und Uran IV (obigen Schemas) Werte ergeben, nach welchen Uran III praktisch inaktiv ist und Uran IV eine viel kleinere Lebensdauer als Uran I besitzt. Da sich danach der Zerfall von Uran IV bei einer Zählung der emittierten α-Teilchen des Mischelementes Uran stark bemerkbar machen müsste, das aber nicht der Fall[2]) ist, so kann kein Uran IV existieren. Auch ein inaktives Uran III vom Atomgewicht 240 ist für die Einreihung von *UZ* unbrauchbar, so dass für die Zerfallsschematen keine neuen, radioaktiven Uranisotopen existieren können. Wir haben somit für unser, schon in einer früheren Arbeit aufgestelltes Umwandlungsschema[2]) eine weitere Stütze gewonnen.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **54**, 1131—1141 (1921), Nr. 6.

[2]) M. C. Neuburger, Zeitschr. f. physik. Chemie **99**, 321—326 (1921).

Kristiania, den 30. August 1921.

Faserstruktur hartgezogener Metalldrähte[1].

Von

M. Ettisch, M. Polanyi und K. Weissenberg.

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 5. 10. 21.)

Die nachfolgende Untersuchung ist die Ausarbeitung des folgenden von Becker, Herzog, Jancke, Polanyi[2]) gefundenen eigenartigen röntgenographischen Effektes: es wurde ein harter *Cu*-Draht vertikal zu seiner Längsrichtung mit monochromatischem Röntgenlicht bestrahlt und ergab dabei ein Beugungsdiagramm, das statt der bei weichen

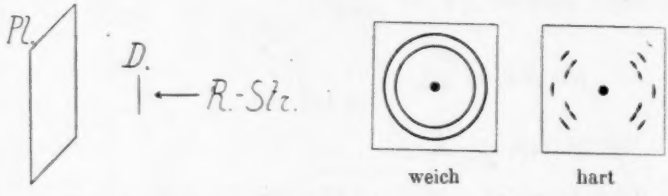


Fig. 1.

Drähten auftretenden konzentrischen Debye-Scherrer-Kreisen Kreisbogenstreifen enthält, die in doppelt symmetrischer Anordnung den Durchstosspunkt als Mittelpunkt umgeben. (Siehe Fig. 1).

Wir fanden, dass derartige Streifendiagramme auch bei harten Drähten von *Wo*, *Fe*, *Mo*, *Cu*, *Pd*, *Al*, *Ag*, *Zn* auftreten. Mit Hilfe der

[1]) Nach einem am „Deutschen Physikertag" in Jena am 20. September 1921 gehaltenen Vortrag.

[2]) Zeitschr. f. Physik **4**, 61 (1921); vgl. auch M. Ettisch, M. Polanyi, K. Weissenberg, Zeitschr. f. Physik **7** (1921).

von Polanyi entwickelten Methoden zur Analyse derartiger Diagramme[1]), gelang es, diese Bilder quantitativ aufzuklären. Folgender Bericht soll die rechnerischen Grundlagen nur in grossen Zügen andeuten und sich im wesentlichen auf eine Mitteilung der Ergebnisse beschränken.

Aus den bereits angedeuteten charakterischen Merkmalen obiger Streifendiagramme folgt, dass in hartgezogenen Metalldrähten die Kristallite nicht wie im weichen Draht regellos liegen, sondern in bestimmter Weise geordnet sind[2]). Während nämlich im weichen Draht der ungeordneten Lage der Kristallite entsprechend in jedem Querschnitt eine unbestimmte Grosszahl verschiedener Netzebenarten liegt, enthalten alle Querschnitte des harten Drahtes nur deren wenige bestimmte. Eine solche Kristallitanordnung nennt man Faserstruktur, weil sie zuerst bei den natürlichen Fasern (Ramie, Seide) gefunden worden ist. Liegt insbesondere nur eine Netzebenenart im Querschnitt, so nennt man diese Ordnung der Kristallite einfache Faserstruktur und versteht entsprechend unter zweifacher, dreifacher oder allgemeiner, mehrfacher Faserstruktur eine Ordnung, bei der 2, 3 oder allgemein wenige bestimmte Netzebenenarten im Querschnitt liegen. Von praktischer Bedeutung sind zunächst nur einfache und zweifache Faserstruktur.

Metalle mit raumzentrierten kubischen Gittern.

Bei den Metallen *Wo*, *Fe*, *Mo*, deren Elementarkörper ein raumzentrierter Würfel ist, fanden wir einfache Faserstruktur, so zwar, dass nur ⟨110⟩ Flächen[3]) (Rhombendodekaederflächen im Drahtquerschnitt liegen.

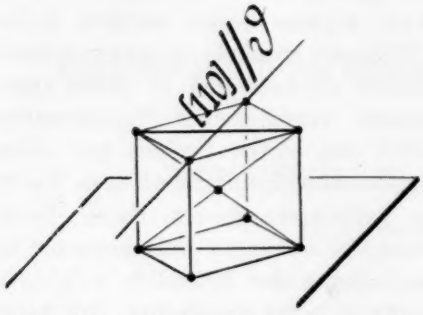
Die Fig. 2a zeigt die ⟨110⟩ Ebene im raumzentrierten Elementarwürfel als Rechteck mit ausgezogenen Diagonalen angedeutet. Die Fig. 2b zeigt einen schematischen Querschnitt durch einen harten *Wo*-Draht. Die dickumränderten, unregelmässigen Felder sind Schnittflächen der einzelnen Kristallite; die Netze von Rechtecken mit ausgezogenen Diagonalen, die jedes dieser Felder überziehen, deuten an,

[1]) Vgl. Zeitschr. f. Physik **7** (1921) sowie daselbst demnächst erscheinende weitere Mitteilungen.

[2]) Eine Ordnung der Kristallite in bezug auf die Drahtachse ist bereits von Tamman, (vgl. Metallografie, 2. Aufl. 1921, S. 144) mit Bestimmtheit angenommen worden auf Grund der Änderung der Leitfähigkeit und der Thermokraft beim Hartziehen von Metalldrähten.

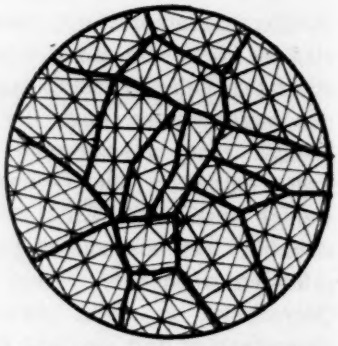
[3]) Das Symbol ⟨110⟩ wird als Bezeichnung einer beliebigen Rhombendodekaederfläche gebraucht, entsprechend steht ⟨111⟩ für eine beliebige Oktaederfläche und ⟨100⟩ für eine beliebige Hexaederfläche.

dass die Netzebene, die im Querschnitt liegt, stets eine ⟨110⟩ Ebene ist; aus Fig. 2a und 2b sieht man noch, dass infolge der Querlage der ⟨110⟩ Ebenen, alle Elementarwürfel des harten *Wo*-Drahtes mit zwei Flächendiagonalen ([110] Richtung) parallel zur Drahtachse stehen.



⟨110⟩ Ebene im Elementarwürfel von *Wo*.

Fig. 2a.



Harter *Wo*-Draht (Querschnitt).
⟨110⟩ ⊥ ϑ; [110] ∥ ϑ.

Fig. 2b.

Diese einfache Faserstruktur lässt sich röntgenographisch am leichtesten nachweisen, indem man überlegt, dass der vorhin gekennzeichnete Querschnitt im Beugungseffekt einer ⟨110⟩ Kristallfläche gleichkommt,

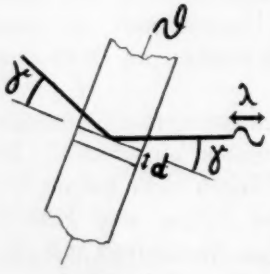
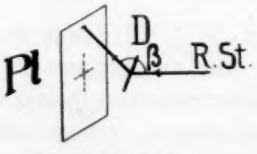
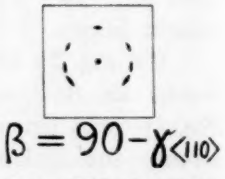


Fig. 3.



Versuchsanordnung.

Fig. 4.



Harter *W*-Draht schief.

Fig. 5.

d. h. einen Röntgenstrahl von bestimmter Wellenlänge nur unter einem charakteristischen Gleitwinkel γ reflektiert[1]), wie dies die Fig. 3 veranschaulicht. Dieser ergibt sich nach Bragg zu

$$\gamma_{\langle 110\rangle} = \arcsin \frac{\lambda}{2 d_{\langle 110\rangle}}$$

[1]) Abgesehen von Reflexionen höherer Ordnung.

wobei λ die Wellenlänge, $d_{\langle 110\rangle}$ den Identitätsabstand bezeichnet. Stellt man also den Drahtquerschnitt wie in Fig. 4 unter den Winkel $\gamma_{\langle 110\rangle}$ zum einfallenden Strahl, so muss dann und nur dann Reflexion am Querschnitt eintreten, wenn er ⟨110⟩ Ebenen enthält. Die Reflexion des Drahtquerschnittes muss sich als ein Streifen auf der vertikalen Mittellinie im Diagramm einzeichnen, da einfallender Strahl, Drahtachse und abgebeugter Strahl in einer Ebene liegen.

Fig. 5 zeigt das schematische Bild des Diagramms, das bei dieser Versuchsanordnung auftritt. Der Streifen auf der vertikalen Mittellinie beweist, dass ⟨110⟩ Flächen im Drahtquerschnitt liegen. Die Deutung der anderen Streifen soll hier übergangen werden, da sie bei ihrer theoretischen Verwertung nur eine Bestätigung des obigen Befundes geben.

Man kann nun feststellen, dass der Querschnitt nicht noch andere Netzebenenarten enthält, indem man seinen Neigungswinkel zum Röntgenstrahl der Reihe nach auf die einzelnen charakteristischen Gleitwinkel der verschiedenen Netzebenen einstellt und nachweist, dass bei keiner dieser Stellungen in der vertikalen Mittellinie ein Streifen auf dem Debye-Scherrer-Kreis der betreffenden Netzebene auftritt. Doch kann man sich dieses Absuchen ersparen durch den Nachweis, dass sich schon aus der oben angenommenen Faserstruktur das vollständige Diagramm erklären lässt.

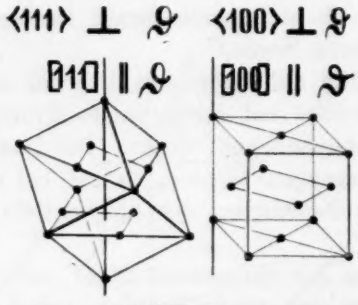
Indem wir die im Querschnitt liegende Netzebenenart diatrop nennen, können wir als Ergebnis der Untersuchung feststellen, dass bei den harten Metalldrähten *Wo*, *Fe*, *Mo* einfache Faserstruktur vorliegt, und zwar, dass die ⟨110⟩ Ebene diatrop ist; parallel zur Drahtachse findet sich infolgedessen nur die [110] Richtung vor.

Metalle mit flächenzentrierten kubischen Gittern.

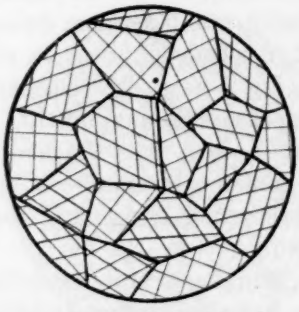
Es wurde *Cu*, *Pd*, *Al* untersucht. Prüft man hier den Querschnitt nach der in Fig. 4 gegebenen Anordnung auf die Netzebenenarten, die er enthält, so findet man Reflexionen des Querschnitts nur bei den Winkeln $\gamma_{\langle 111\rangle}$ und $\gamma_{\langle 100\rangle}$; infolgedessen enthält der harte Draht zwei Kristallitgruppen, von denen die eine Diatropie der ⟨111⟩ Ebenen, die andere Diatropie der ⟨100⟩ Ebenen aufweist. Aus dieser Kristallitanordnung lässt sich wieder das vollständige Diagramm restlos aufklären.

Fig. 6a zeigt die Lage der ⟨111⟩ Ebene und der ⟨100⟩ Ebene im Elementarwürfel; Fig. 6b zeigt das Schema des harten *Cu*-Drahtquer-

schnitts; entsprechend den beiden Kristallitgruppen, in denen ⟨111⟩ ⊥ ϑ bzw. ⟨100⟩ ⊥ ϑ liegt, zeigt eine Gruppe von Kristallitquerschnitten das Netz der ⟨111⟩ Ebene, die andere jenes der ⟨100⟩ Ebene. Aus Fig. 6a und 6b erkennt man, dass wegen der Querstellung der ⟨111⟩ Ebenen



⟨111⟩ Ebene und ⟨100⟩ Ebene in Elementarwürfeln von *Cu*.
Fig. 6a.



Harter *Cu*-Draht.
(Querschnitt.)
Fig. 6b.

Fig. 7.
Angelassener Kupferdraht.

in der ersten Kristallitgruppe und der ⟨100⟩ Ebenen in der zweiten, die Elementarkörper in der ersten mit einer Raumdiagonale ([111] Richtung) und in der zweiten mit 4 Würfelkanten ([100] Richtung) parallel zur Drahtachse stehen.

In hartgezogenen Metalldrähten von *Cu*, *Pd*, *Al* besteht somit zweifache Faserstruktur, und zwar liegen die Netzebenenarten ⟨111⟩ und ⟨100⟩ diatrop. Parallel zur Drahtachse finden sich infolgedessen nur die beiden kristallographischen Richtungen [111] und [100] vor.

Fig. 7 zeigt das Diagramm eines gehärteten und dann wieder angelassenen *Cu*-Drahts. Die Kristallite sind durch das Anlassen merklich vergrössert und zeichnen sich als scharf begrenzte Punkte ein. Wie aus der unregelmässigen Zerstreuung dieser Punkte über die Kreise ersichtlich, ist die Faserstruktur zum grossen Teil verschwunden.

Immerhin finden sich starke Anhäufungen der Schwärzung an einzelnen Bogenstücken. Diese entsprechen dem trotz Anlassens übrig gebliebenen Teil der Faserstruktur. Die Vermessung ergibt, dass diese Schwärzungen der Diatropie der ⟨111⟩ Ebene entsprechen. Beim Anlassen hat sich also die Diatropie dieser Ebene zum grossen Teil erhalten, während jene der ⟨100⟩ Ebene geschwunden ist.

Frägt man danach, welche Eigenschaft einer Netzebene ihre Querstellung beim Hartziehen begünstigt, so ergibt sich im Bereiche der bisher gemachten Erfahrungen die einfache Regel, dass es die Dichte der Flächenbelegung ist. Die dichtest belegte Ebene steht immer diatrop. Daneben kann auch noch Diatropie der zweitdichtest belegten Ebene bestehen, wie bei den Metallen mit flächenzentriertem Elementarwürfel. Aus der Intensitätsverteilung kann man auch noch die Tatsache ablesen, dass im letzteren Falle die Kristallitgruppe, in der die zweitdichtest belegte Ebene diatrop ist, weniger Kristallite enthält, als die andere. Auch bei doppelter Faserung steht also die Diatropie der dichtest belegten Ebene an erster Stelle.

Die oben als Faserstruktur gekennzeichnete Anordnung der Kristallite im hartgezogenen Draht ist natürlich nicht exakt vorhanden, vielmehr stellen sich die Kristallite nur bis auf einen kleinen Streuungswinkel in die Faserordnung ein. Dieser Streuungswinkel, der somit die Grösse der Abweichung von der idealen Faserstruktur angibt, entspricht ungefähr der halben Bogenlänge der Diagrammstreifen. Aus unseren Aufnahmen lässt sich dieser Winkel auf etwa 5° schätzen.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie.

Über die anomale Dissoziation in wässerigen Lösungen.

I. Abhandlung.

Von

A. J. Rabinowitsch.

Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen 5. 9. 21.)

1.

Man bezeichnet mit dem Namen „anomale Dissoziation" die Erscheinung, welche ihren Ausdruck darin findet, dass die molare (bzw. die äquivalente) Leitfähigkeit mit wachsender Verdünnung sinkt, d. h. die Verminderung mit wachsender Verdünnung der Dissoziation des Elektrolyten, soweit sie nach Arrhenius durch $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$ ausgedrückt wird. Diese Erscheinung ist in nichtwässerigen Lösungen[1]) so weitverbreitet, dass Sachanov den Satz aussprechen konnte, nach welchem die anomale Dissoziation für nichtwässerige Lösungsmittel mit niedrigen Dielektrizitätskonstanten (*Dk*) nicht weniger charakteristisch ist, als deren normale Änderung (Zuwachs mit der Verdünnung) für wässerige Lösungen.

Lösungsmittel mit *Dk* von mittlerer Grösse (10 – 80) ergeben Kurven der Molarleitfähigkeit von normaler Form. Wenn wir jedoch die hohe innere Reibung der konzentriertesten Lösungen in Betracht nehmen, indem wir mit ihren Werten die Molarleitfähigkeit multiplizieren, so erhalten die Kurven eine anomale Form: mit wachsender

[1]) Sachanov, Zeitschr. f. Elektrochemie **20**, 529 (1914).

Konzentration verzögert sich der Abfall der Molarleitfähigkeitswerte, sie erreichen ein Minimum und beginnen dann sich zu vergrössern.

Das wurde von Sachanov und mir[1]) für $AgNO_3$ in Metachloranilin, Pyridin, Acetonitril und in Gemischen dieser Lösungsmittel gezeigt.

Nach der Einführung derselben Viskositätskorrektion wird für manche Elektrolyte anomale Dissoziation auch in wässerigen Lösungen beobachtet, wie es von Sachanov[2]) gefunden wurde. Ähnliche Kurven wurden früher von Sutherland[3]) erhalten, welcher als erster die Viskositätskorrektion in die Molarleitfähigkeitswerte einzuführen vorgeschlagen hat, und von Bousfield und Lowry[4]) für $NaOH$.

Ohne Viskositätskorrektion wurde diese Erscheinung in wässerigen Lösungen von KJ[5]) beobachtet, wo sie ausschliesslich durch den anomalen Gang der Viskositätskurve erklärt wird, die ein ausgeprägtes Minimum bei einer gewissen Konzentration bildet, und in wässerigen Lösungen mancher Seifen[6]), wo sie überhaupt, möglicherweise infolge der Adsorptionserscheinungen (Bowden), der Bildung kolloidaler Lösungen usw., sehr verwickelt ist. Es wird aber gewöhnlich in wässerigen Lösungen die Anomalie nur nach der Einführung der Viskositätskorrektion erhalten.

2.

Es kann jedoch die Rechtmässigkeit der Einführung dieser Korrektion einem Zweifel unterworfen werden.

Um die Wirkung der Viskosität zu eliminieren, multipliziert man die Molarleitfähigkeitswerte mit den Viskositätswerten. Das ist offenbar nur in dem Falle berechtigt, wenn diese beiden Grössen ceteris paribus einander streng umgekehrt proportional sind.

Diese inverse Proportionalität wurde angenähert durch verschiedene Methoden bewiesen, die im wesentlichen auf die Messungen der Molarleitfähigkeit bei verschiedenen Viskositätswerten, aber ohne merk-

---

[1]) Sachanov und Rabinowitsch, Journ. Russ. Chem. Ges. **47**, 859 (1915); Sachanov, Journ. Phys. Chem. **21**, 169 (1917).

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 588 (1913).

[3]) Phil. Mag. [6] **3**, 161 (1902).

[4]) Phil. Trans. Roy. Soc. London A. **204**, 253 (1905).

[5]) Sloan, Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 46 (1910).

[6]) Mc Bain und Taylor, Zeitschr. f. physik. Chemie **76**, 179 (1911); Bowden, Journ. Chem. Soc. London **99**, 191 (1911); Bunbury und Martin, Journ. Chem. Soc. London **105**, 417 (1914).

liche Änderung des Dissoziationsgrades des Elektrolyten zurückgeführt werden können.

Solche Änderungen der inneren Reibung bei konstanter (oder nahezu konstanter) Ionisation des Elektrolyten wurden auf verschiedenen Wegen erzielt:

1. Durch Temperaturänderungen [Grotrian[1]), Grossmann[2]), Völlmer[3]), Lyle und Hosking[4]), Kohlrausch[5]), Bousfield und Lowry[6])].

2. Durch Druckänderungen [Tammann[7])].

3. Durch den Zusatz eines indifferenten Nichtelektrolyts [Stephan[8]), Arrhenius[9]), Fawsitt[10]), Martin und Masson[11]), Green[12])].

4. Durch Ersatz des Lösungsmittels durch ein anderes und Vergleich der Lösungen desselben Elektrolyten in verschiedenen Lösungsmitteln. Einige dieser Beobachtungen wurden bei praktisch unendlicher Verdünnung vorgenommen, bei welcher das Elektrolyt als völlig dissoziiert betrachtet werden konnte [Schlamp[13]), Walden[14])], in anderen Fällen wurde diese Bedingung nicht erfüllt [Massoulier[15]), Pissarjewsky und Lemcke[16]), Jones und Carroll[17])].

Die durch diese Arbeiten nachgewiesene annähernde umgekehrte Proportionalität der Molarleitfähigkeit zur Viskosität hat Anlass gegeben, die erste durch die Multiplikation mit den Werten der zweiten zu „korrigieren".

Es sind so Sutherland[18]), Bousfield und Lowry[19]), Pissar-

1) Pogg. Ann. **157**, 130, 237 (1876); **160**, 238 (1877); Wied. Ann. **8**, 529 (1879).
2) Wied. Ann. **18**, 119 (1883).
3) Wied. Ann. **52**, 328 (1894).
4) Phil. Mag. [6] **3**, 487 (1902).
5) Proc. Roy. Soc. London A. **71**, 338 (1903).
6) Proc. Roy. Soc. London A. **71**, 42 (1903).
7) Wied. Ann. **69**, 771 (1899).
8) Wied. Ann. **17**, 673 (1883).
9) Zeitschr. f. physik. Chemie **9**, 487 (1892).
10) Proc. Roy. Soc. Edinb. **25**, I, 51 (1904).
11) Journ. Chem. Soc. London **79**, 707 (1901).
12) Journ. Chem. Soc. London **93**, 2023, 2049 (1908).
13) Zeitschr. f. physik. Chemie **14**, 284 (1894).
14) Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 207 (1906); **78**, 257 (1911).
15) Compt. rend. **130**, 773 (1901).
16) Zeitschr. f. physik. Chemie **52**, 479 (1905).
17) Amer. Chem. Journ. **32**, 521 (1904).
18) Loc. cit.
19) Loc. cit.

jewsky und Lemcke[1]), Sachanov[2]), Hartley, Tomas und Applebey[3]), Noyes und Lombard[4]) und viele andere verfahren.

Es wurde aber auch die Meinung geäussert, dass die einfache Multiplikation der Molarleitfähigkeit mit den Werten der relativen Viskosität nicht den Einfluss der letzten auf die Ionenbeweglichkeit zu eliminieren imstande sei, da diese Grössen nicht einander genau umgekehrt proportional sind.

So behauptet Jahn[5]), dass die Leitfähigkeit mit dem Diffusionskoeffizienten enger zusammenhängt, als mit der inneren Reibung.

Van Laar[6]) hält die innere Reibung für die primäre Eigenschaft, welche die Ionenbeweglichkeit bestimmt, und von welcher schon sekundär die Diffusionsgeschwindigkeit des Elektrolyten abhängt.

Meiner Meinung nach hängt die Ionenbeweglichkeit bei der Diffusion und bei der Elektrizitätsübertragung in gleicher Weise von der Viskosität ab, und es ist deshalb der von Jahn gefundene numerische Zusammenhang ein ganz natürlicher.

Logisch ist aber dieser Zusammenhang ein anderer, als es Jahn und van Laar vermutet haben.

Washburn[7]) hat die Rechtmässigkeit der Einführung der Viskositätskorrektion auf Grund experimenteller Untersuchungen, die über den Zusammenhang der Leitfähigkeit mit der Viskosität[8]) angestellt worden waren, ausführlich erörtert, und ist zum Schluss gekommen, dass die genaue umgekehrte Proportionalität nicht zwischen der Molarleitfähigkeit und der Viskosität besteht, sondern zwischen der Molarleitfähigkeit und einer von der ersten verschiedenen Potenz (m) der Viskosität, welche sich von Elektrolyt zu Elektrolyt ändert.

Er macht weiter den Versuch, den Exponent m empirisch aufzufinden. Dazu benutzt er die Zahlen, welche bei Änderungen der Temperatur oder sogar beim Übergang zu anderen Lösungsmitteln erhalten wurden, d. h. bei Prozessen, die von der Konzentrationsänderung gründlich verschieden sind.

1) Loc. cit.

2) Loc. cit., Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 588 (1913); Journ. Phys. Chem. **21**, 169 (1917).

3) Journ. Chem. Soc. London **93**, 539 (1908).

4) Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 1423 (1911).

5) Jahr, Grundriss der Elektrochemie, S. 62 ff., Wien (1895).

6) Van Laar, Lehrbuch der theoretischen Elektrochemie, S. 93, Leipzig (1907).

7) Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 1461 (1911).

8) Nach der ersten (Johnstons Arbeit, Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 1010 [1909] — in einem weiten Temperaturintervall) und der dritten (die Arbeit von Green, loc. cit.) der erwähnten Methoden.

Mir scheint eine solche Übertragung der m-Werte, welche durch andere Methoden erhalten sind, auf den Fall der Konzentrationsänderung nicht hinreichend begründet, da die Natur der Erscheinungen, welche die Abweichungen von der genauen Proportionalität zwischen dem Leitvermögen und der Fluidität bedingen, in diesen Fällen eine ganz verschiedene sein kann.

Deshalb, mit Washburn über die Ungenauigkeit der Viskositätskorrektion in der Potenz $m = 1$ übereinkommend, kann ich seine Methode zur Bestimmung des wahren Wertes von m nicht für richtig halten.

Kraus[1]) stellt gegen die Einführung der Viskositätskorrektion in der gewöhnlichen Form theoretische Einwände auf.

Seiner Meinung nach kann in verschiedenen Fällen die Viskositätsänderung von verschiedenen Ursachen bedingt sein. Dementsprechend kann die Proportionalität zwischen dem elektrischen Widerstand und der inneren Reibung in einigen Fällen bestehen, in den anderen nicht. So erkennt er diese Proportionalität im Falle der „negativen Viskosität" an, wo solche Salze im Wasser gelöst sind, die seine innere Reibung erniedrigen. Die Ursache der Abweichungen von der Proportionalität sieht er in der nicht genauen Anwendbarkeit des Stokesschen Gesetzes auf Ionen — Sphären von kleinerem Durchmesser, die sich zwischen den relativ sehr grossen Teilchen des Mediums des assoziierten Wassers — bewegen. Im Falle der „negativen Reibung" jedoch wird das Wasser depolymerisiert, seine Teilchen werden kleiner, und das Stokessche Gesetz wird strenger befolgt.

Ein anderer Grund, welcher den Autor bewegt, die Viskositätskorrektion zu verwerfen, ist die Nichtübereinstimmung der korrigierten Molarleitfähigkeitswerte mit den nach der von ihm und Bray[2]) aufgestellten Verdünnungsformel berechneten Werten:

$$\frac{(c\alpha)^2}{c(1-\alpha)} = D(c\alpha)^m + k,$$

wo D, k und m Konstante sind, α den Dissoziationsgrad und c die Konzentration bezeichnen.

Dieser Grund kann nicht als genügend angesehen werden, da die Verdünnungsformel, welche drei unabhängige Konstante enthält, offenbar einen empirischen Charakter besitzt, und die Übereinstimmung oder Nichtübereinstimmung der nach einer gewissen Methode erhaltenen

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 35 (1914).
[2]) Kraus und Bray, Journ. Amer. Chem. Soc. **35**, 1315 (1913).

Zahlen mit dieser Formel nicht als Kriterium der Richtigkeit dieser Methode dienen kann.

Das erste Argument scheint mir auch nicht überzeugend, da die Depolymerisation des Wassers, welche die „negative Viskosität" zweifellos begleitet, auch in solchen Salzlösungen stattfindet, welche eine grössere Viskosität als Wasser besitzen. Das wird von Kraus[1]) selbst anerkannt.

Im letzten Falle wird die Viskositätsverminderung des Wassers infolge der Depolymerisation von ihrer Erhöhung durch die spez. Wirkung der Ionen und Moleküle des Salzes maskiert. Es kann daher zwischen den beiden Salzarten kein grosser Unterschied bestehen im Sinne der Bedingungen für Anwendbarkeit des Stokesschen Gesetzes. Im Gegenteil begünstigt der grössere Durchmesser der (hydratierten) Ionen, welche die Viskosität des Wassers erhöhen, die genauere Anwendbarkeit dieses Gesetzes. Ich werde im folgenden andere Gründe anführen, welche die Ungenauigkeit der üblichen Viskositätskorrektion bedingen können.

Schlesinger und Martin[2]) haben auch Ansichten geäussert, welche mit denen von Kraus in Übereinstimmung stehen.

3.

Es hat keine der erwähnten Arbeiten die Frage beantwortet, ob die Benutzung der üblichen Viskositätskorrektion für hoch konzentrierte wässerige Lösungen zu brauchbaren Resultaten führt, und wie gross die etwa bleibenden Fehler sind. Um diese Frage zu lösen, müsste man den genauen Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit und der Viskosität in diesen Lösungen näher feststellen. Zu diesem Zweck habe ich einen experimentellen Weg eingeschlagen, der von den vier oben genannten Methoden verschieden ist.

Da in meiner Untersuchung nur eine unabhängige Veränderliche vorhanden war — die Konzentration — war sie allein als die Ursache der Viskositätsänderung zu betrachten. Deshalb habe ich versucht, diesen Zusammenhang durch den Vergleich der Form der Kurven zu finden, welche die Änderungen der Viskosität und der Leitfähigkeit mit der Konzentration ausdrücken.

Dieser Weg wurde schon einst von Dennhardt[3]) benutzt. Ich bin aber zu Schlüssen gekommen, die den seinigen widersprechen.

[1]) Loc. cit., S. 52.

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 1589 (1914).

[3]) Wied. Ann. **67**, 325 (1899).

Er hat Kurven der Fluidität (einer Grösse, die zur Viskosität invers ist) und der Leitfähigkeit verglichen für Salze, welche „negative Viskosität" im Wasser bedingen. Da die ersten in konzentrierten Lösungen ein Maximum bilden, so glaubte er das Erscheinen eines entsprechenden Maximums auf den zweiten erwarten zu müssen. Aus dessen Abwesenheit hat er geschlossen, dass es keinen engen Zusammenhang zwischen den beiden Grössen gibt.

Er selbst erkennt aber an, dass zwei der von ihm untersuchten Salze (*KBr* und *KJ*), die das schärfste Maximum auf der Kurve Fluidität-Konzentration bilden, eine ausgesprochene Konvexität gegen die Abszissenachse auf der Kurve Leitvermögen-Konzentration bei derselben Verdünnung zeigen.

Dennhardt versuchte diese Konvexität durch die chemische Zersetzung der relativ unbeständigen Salze zu erklären, es entsteht aber die Frage, warum sie gerade bei derjenigen Konzentration stattfindet, die dem Viskositätsminimum entspricht und mit der Temperatursteigerung gleichzeitig mit diesem Minimum sich ausgleicht. Chemische Zersetzung, welche beim Erwärmen wächst, würde einen umgekehrten Effekt ergeben.

Endlich hat Sloan[1]) das von Dennhardt vermisste Leitfähigkeitsmaximum entdeckt, indem er Messungen des Leitvermögens von *KJ*-Lösungen in kleineren Konzentrationsintervallen ausgeführt hat.

Die Ergebnisse meiner Messungen, die in den weiter unten folgenden Tabellen zusammengestellt sind, bestätigen auch den engen Zusammenhang der Leitfähigkeit mit der Fluidität. In diesen Tabellen bezeichnet:

p = den Gehalt der Lösung an Salz in Gewichtsprozenten,
$d_{t/4}$ = die Dichte der Lösung in bezug auf Wasser bei 4° C.,
n = die Zahl Grammole bzw. Grammäquivalente des Salzes im Liter Lösung,
V = die Verdünnung in Liter/Grammäquivalenten,
x = das spez. Leitvermögen in $cm^{-1}\,Ohm^{-1}$,
μ oder λ = die molare bzw. äquivalente Leitfähigkeit,
$\eta_a = \frac{\eta}{\eta_\infty}$ = die Viskosität der Lösung auf die Viskosität des Wassers bei derselben Temperatur als Einheit bezogen,
$\lambda\eta_a$ = die „korrigierte", d. h. in der Voraussetzung berechnete äquivalente Leitfähigkeit, dass die Viskosität der Lösung sich mit der Konzentration nicht ändert, und die Ionenbeweglichkeit nur von der Viskosität des Mediums abhängt.

[1]) Loc. cit.

Von den Salzen, welche die Viskosität des Wassers erniedrigen und ein Minimum von η_a bilden, wurde von mir Caesiumchlorid untersucht, das diese Eigenschaften in hohem Masse besitzt. Um den Effekt der Viskositätserniedrigung möglichst zu verstärken, wählte ich die dazu günstigsten Bedingungen: alle Messungen wurden bei 0° im schmelzenden Eis in einem Kriostate besonderer Form ausgeführt, welches aus grossen Glaszylindern bestand und nach dem Prinzip des Nernstschen Kalorimeters[1]) konstruiert wurde.

Die Dichte wurde mit einem Pyknometer, die Viskosität mit einem Ostwaldschen Viskosimeter, die Leitfähigkeit nach Kohlrausch bestimmt.

Tabelle 1.

CsCl in Wasser bei 0°.

Nr.	p	$d_{0/4}$	n	V	x	λ	η_a	$\lambda\eta_a$
1	62·13	1·8573	6·86	0·146	0·3301	48·1	0·909	43·7
2	59·30	1·7850	6·29	0·159	0·3273	52·0	0·856	44·5
3	54·36	1·6800	5·43	0·184	0·3111	57·3	0·799	45·8
4	48·64	1·5711	4·54	0·221	0·2800	61·8	0·766	47·3
5	40·71	1·4404	3·48	0·287	0·2268	65·1	0·761	49·5
6	32·60	1·3278	2·58	0·389	0·1714	66·6	0·783	52·2
7	18·70	1·1667	1·30	0·771	0·0872	67·2	0·849	57·1
8	9·88	1·0824	0·696	1·57	0·0431	67·8	0·910	61·7
9	4·50	1·0360	0·277	3·61	0·0193	69·7	0·954	66·5
10	2·20	1·0172	0·133	7·53	0·0096	72·3	0·974	70·5

Dabei fällt der ausserordentlich niedrige Wert der relativen Viskosität $\eta_a = 0{\cdot}761$ (bei der Verdünnung 0·287 Liter/Grammol) auf, einer der niedrigsten von den in der Literatur bis jetzt angeführten[2]).

Wie aus der Kurve auf Fig. 1 ersichtlich, entspricht diesem Viskositätsminimum eine der von Dennhardt gefundenen analoge Krümmung auf der $\lambda - V$-Kurve, welche nach der Einführung der Viskositätskorrektion verschwindet.

Es bestätigen also meine Messungen den engen Zusammenhang der Leitfähigkeit mit der Viskosität, welcher von Dennhardt bezweifelt wurde, und dabei an einem haltbaren Salz (*CsCl*), wo jede Erklärung der Krümmung durch chemische Zersetzung verworfen werden muss.

[1]) Nernst, Theoret. Chemie, 7. Aufl., S. 626.

[2]) Für *CsJ* und $CsNO_3$ könnte man noch stärkere Erniedrigungen der relativen Viskosität erwarten. Ich habe jedoch *CsCl* infolge seiner höheren Löslichkeit gewählt, welche Messungen in einem breiteren Konzentrationsgebiete zulässig macht.

Noch besser wird dieser Zusammenhang von den Messungen bei 50° bestätigt, wo das Minimum der Viskosität und mit ihm die Krümmung auf der Kurve der Molarleitfähigkeit verschwinden (vgl. Tabelle 2 und die λ — V-Kurve auf Fig. 1).

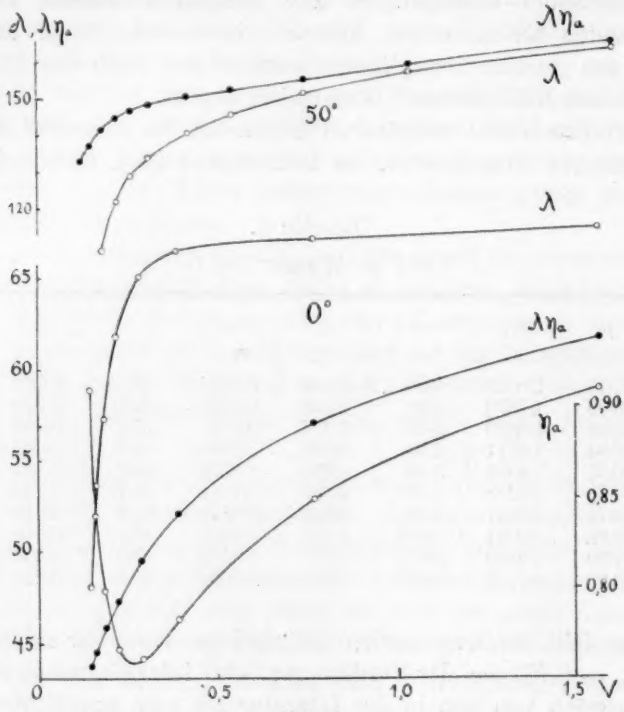


Fig. 1.

Tabelle 2.

CsCl in Wasser bei 50°.

Nr.	p	$d_{4^\circ}^{50^\circ}$	n	V	x	λ	η_a	$\lambda\eta_a$
1	67·63	1·9492	7·83	0·128	0·585	74·6	1·779	132·8
2	61·94	1·8062	6·65	0·150	0·605	91·0	1·504	136·9
3	54·96	1·6569	5·41	0·185	0·584	108·0	1·306	141·3
4	48·17	1·5329	4·39	0·228	0·532	121·2	1·193	144·6
5	43·22	1·4530	3·73	0·268	0·480	128·6	1·140	146·6
6	38·45	1·3831	3·16	0·316	0·423	133·8	1·107	148·1
7	31·30	1·2735	2·37	0·422	0·334	141·0	1·069	150·7
8	25·35	1·2080	1·82	0·550	0·266	146·5	1·042	152·6
9	19·53	1·1502	1·33	0·749	0·202	151·7	1·023	155·2
10	14·62	1·1044	0·96	1·042	0·151	157·3	1·015	159·7
11	9·81	1·0645	0·62	1·610	0·102	164	1·012	166

Diese Messungen zeigen also den engen Zusammenhang der Molarleitfähigkeit mit der Viskosität der Lösung für ein Salz, das „negative Reibung" bedingt (für Salze, welche die innere Reibung des Wassers erhöhen, ist diese Methode leider unbrauchbar, da auf ihren Kurven der relativen Viskosität ausgezeichnete Punkte fehlen, deren Einfluss man auf der Molarleitfähigkeitskurve auffinden könnte). Ich habe jedoch die genaue umgekehrte Proportionalität dieser beiden Grössen nicht bewiesen, welche die notwendige Bedingung der Richtigkeit der Viskositätskorrektion ist.

Um zu entscheiden, in wie weitem Masse sich die Viskositätskorrektion rechtfertigt, werden wir die Resultate, welche ich für drei Halogensalze des Cadmiums erhalten habe, zusammenstellen.

Diese Messungen, wie auch eine Reihe der nachfolgenden, wurden in einem Wasserthermostaten mit durchsichtigen Wänden bei 25 ± 0·05° C. ausgeführt. Alle Salze, die besten Präparate von Kahlbaum, Merck, Tromsdorff u. a. wurden noch einer wiederholten Kristallisation und sorgfältigen chemischen Prüfung unterworfen. Es ist mir nicht gelungen, die käuflichen Salze des Zinks bis zum erwünschten Grade durch Kristallisation zu reinigen; es wurde in diesem Falle die von Richards und Rogers[1]) stammende (etwas modifizierte) Reinigungsmethode durch Sublimation angewendet.

Tabelle 3.

$^1/_2\ CdCl_2$ bei 25°.

Nr.	p	$dz/_4$	n	V	x	λ	η_a	$\lambda\eta_a$
1	51·62	1·7099	9·63	0·104	0·0104	1·08	7·86	8·46
2	48·67	1·6457	8·74	0·114	0·0127	1·45	5·88	8·52
3	44·69	1·5676	7·64	0·131	0·0159	2·08	4·22	8·77
4	40·79	1·4957	6·66	0·150	0·0191	2·86	3·26	9·34
5	35·61	1·4083	5·47	0·183	0·0230	4·21	2·45	10·3
6	30·63	1·3354	4·46	0·224	0·0262	5·87	1·99	11·7
7	25·58	1·2668	3·54	0·283	0·0284	8·02	1·68	13·5
8	20·61	1·2046	2·71	0·369	0·0292	10·79	1·46	15·8
9	15·53	1·1472	1·94	0·514	0·0283	14·58	1·304	19·0
10	10·17	1·0932	1·21	0·824	0·0248	20·47	1·182	24·2
11	5·19	1·0436	0·59	1·693	0·0179	30·31	1·086	32·9
12	0·95	1·0061	0·10	9·57	0·0059	56·07	1·022	57·3

Für alle drei Salze steigen die $\lambda\eta_a$-Werte mit der Verdünnung an. Wenn wir jedoch auf die Fig. 2 einen Blick werfen, so finden wir

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **10**, 1 (1895).

Tabelle 4.

$^1/_2$ $CdBr_2$ bei 25°.

Nr.	p	d	n	V	x	λ	η_a	$\lambda\eta_a$
1	51·26	1·7334	6·53	0·153	0·0243	3·72	2·96	11·0
2	46·63	1·6279	5·58	0·179	0·0275	4·94	2·38	11·8
3	42·23	1·5377	4·77	0·210	0·0297	6·23	2·02	12·6
4	37·83	1·4569	4·05	0·247	0·0309	7·64	1·76	13·5
5	31·30	1·3510	3·11	0·322	0·0310	9·97	1·51	15·1
6	24·71	1·2585	2·28	0·437	0·0290	12·71	1·34	17·0
7	18·19	1·1787	1·57	0·634	0·0254	16·14	1·212	19·6
8	14·20	1·1339	1·18	0·846	0·0224	18·95	1·154	21·9
9	9·21	1·0826	0·74	1·347	0·0177	23·85	1·097	26·2
10	5·25	1·0447	0·40	2·48	0·0124	31·59	1·050	33·2

Tabelle 5.

$^1/_2$ CdJ_2 bei 25°.

Nr.	p	d	n	V	x	λ	η_a	$\lambda\eta_a$
1	44·43	1·5581	3·78	0·264	0·0368	9·73	1·79	17·4
2	41·68	1·5062	3·43	0·292	0·0360	10·51	1·68	17·6
3	37·95	1·4414	2·99	0·335	0·0345	11·54	1·55	17·9
4	31·49	1·3405	2·30	0·434	0·0306	13·29	1·39	18·4
5	24·97	1·2520	1·71	0·586	0·0257	15·07	1·268	19·1
6	19·10	1·1810	1·23	0·812	0·0206	16·73	1·184	19·8
7	14·13	1·1273	0·87	1·15	0·0160	18·46	1·122	20·7
8	9·54	1·0817	0·564	1·77	0·0116	20·65	1·079	22·3
9	4·88	1·0393	0·277	3·61	0·0070	25·33	1·042	26·4

zwischen ihnen einen wesentlichen Unterschied: die Kurve für $CdCl_2$ verzögert ihren Abfall bei den höchsten Konzentrationen, eine Krümmung von der Abszissenachse bildend. Wenn wir diese Kurve mit der Kurve der relativen Viskosität desselben Salzes vergleichen, so sehen wir, dass diese Krümmung dem raschen Anwachsen der Werte der relativen Viskosität entspricht, welcher bei derselben Konzentration anfängt. Die beiden anderen Salze, welche niedrigere Maximalwerte der relativen Viskosität haben (für $CdBr_2$ ist die höchste $\eta_a = 3$, für CdJ_2 — 1·89, und für $CdCl_2$ — 7·9), bilden eine solche Krümmung nicht.

Man kann daraus schliessen, dass sie von der grösseren relativen Viskosität der Chlorcadmiumlösungen verursacht wird. Um das zu beweisen, und die andere mögliche Erklärung der Krümmung — durch individuelle Eigentümlichkeiten dieses Salzes — zurückzuweisen, musste man versuchen, eine ähnliche Krümmung für ein anderes Cadmiumsalz zu erhalten. Um das zu erreichen, mussten die Messungen in

solchen Bedingungen ausgeführt werden, welche zu höheren Viskositätswerten zu gelangen gestatteten.

Der einzige zugängliche Weg dazu lag in der Erhöhung der Konzentration der konzentriertesten Lösung, d. h. der Löslichkeit durch Temperatursteigerung. Zu diesem Zweck wurden Messungen mit $CdBr_2$ bei 50° angestellt (siehe Tabelle 6 und Fig. 2, schwarze Kreise).

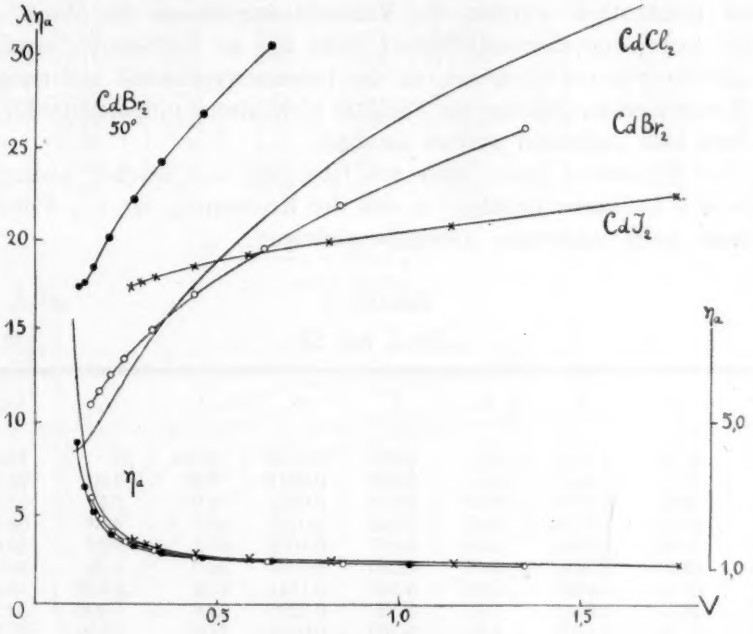


Fig. 2.

Tabelle 6.

$^1/_2\ CdBr_2$ bei 50°.

Nr.	p	$d_{50/4}$	n	V	x_{50}	λ	η_a	$\lambda\eta_a$
1	60·8	1·958	8·87	0·114	0·0339	3·87	4·47	17·3
2	55·8	1·814	7·44	0·134	0·0402	5·40	3·26	17·6
3	50·9	1·693	6·33	0·158	0·0454	7·17	2·57	18·4
4	43·4	1·538	4·91	0·204	0·0501	10·2	1·97	20·1
5	36·1	1·406	3·73	0·268	0·0510	13·7	1·62	22·1
6	30·2	1·317	2·92	0·343	0·0491	16·8	1·44	24·2
7	24·1	1·235	2·18	0·458	0·0449	20·6	1·301	26·8
8	18·0	1·163	1·54	0·650	0·0389	25·3	1·207	30·5
9	12·0	1·098	0·97	1·03	0·0311	32·1	1·129	36·2
10	6·35	1·044	0·49	2·05	0·0215	44·1	1·064	46·1

Die Zahlen dieser Tabelle und die Kurven auf der Fig. 2 bestätigen im vollen Masse unsere Erwartungen: jetzt wo wir höhere Werte der maximalen relativen Viskosität der $CdBr_2$-Lösungen (max. $\eta_a = 4{\cdot}47$) erreicht haben, erscheint auf der entsprechenden Molarleitfähigkeitskurve eine Krümmung, welche derjenigen für $CdCl_2$ völlig analog ist.

Aus allem bis jetzt Gesagten folgt es, dass, wenn die Viskositätswerte beträchtlich werden, die Viskositätskorrektion die Werte der Molar- bzw. Äquivalentleitfähigkeit nicht nur zu korrigieren, sondern zu „überkorrigieren" beginnt, da die Ionenbeweglichkeit mit steigender Konzentration offenbar der Fluidität nicht streng proportional bleibt, sondern sich langsamer ändert als diese.

Auf Zinksalzen kann man den Übergang von solcher anomalen Form wie bei Cadmiumsalzen — von der Krümmung der $\lambda\eta_a$-V-Kurve zu einer noch schärferen Anomalie verfolgen.

Tabelle 7.

$^1/_2\,ZnJ_2$ bei 25°.

Nr.	p	d	n	V	x	λ	η_a	$\lambda\eta_a$
1	81·49	2·7301	13·9	0·072	0·0128	0·916	23	21·0
2	73·57	2·3550	10·8	0·092	0·0315	2·90	7·82	22·7
3	68·37	2·1587	9·25	0·108	0·0453	4·90	5·17	25·3
4	58·70	1·8676	6·87	0·145	0·0736	10·7	3·08	33·0
5	49·20	1·6984	5·08	0·197	0·1032	20·3	2·22	45·0
6	38·94	1·4620	3·57	0·280	0·1284	36·0	1·69	60·9
7	31·13	1·3420	3·01	0·382	0·1341	51·2	1·453	74·4
8	24·47	1·2531	1·92	0·520	0·1225	63·8	1·298	82.7
9	17·73	1·1707	1·30	0·769	0·0962	74·0	1·188	87·9
10	11·85	1·1074	0·82	1·22	0·0670	81·5	1·112	90·7
11	5·33	1·0442	0·35	2·87	0·0318	91·2	1·048	95·5
12	0·978	1·0050	0·06	16·2	0·0065	105	1·011	106

Wie die Fig. 3 (s. weiter unten — schwarze Kreise) zeigt, wird hier eine Krümmung, wie für $CdCl_2$ bei 25° und $CdBr_2$ bei 50° beobachtet.

Hier (siehe auf Fig. 3, die Kurve $\lambda\eta_a$ mit weissen Kreisen bezeichnet) begegnen wir zum erstenmal der anomalen Molarleitfähigkeitskurve in ihrer typischen Form: $\lambda\eta_a$ sinkt mit steigender Konzentration bis zu einem gewissen Minimum, um dann wieder anzusteigen. Wenn wir die hohen Werte der relativen Viskosität (für eine 83·7 %-Lösung ist $\eta_a = 79$) in Betracht nehmen, können wir leicht diese Anomalie durch „Überkorrigierung" erklären.

Tabelle 8.

$^1/_2\,ZnBr_2$ bei 25°.

Nr.	p	d	n	V	x	λ	η_a	$\lambda\eta_a$
1	83·67	2·6492	19·7	0·051	0·0096	0·487	78·8	38·4
2	77·50	2·3865	16·4	0·061	0·0223	1·36	19·5	26·4
3	71·37	2·1670	13·7	0·073	0·0405	2·95	8·83	26·1
4	61·65	1·8844	10·3	0·097	0·0692	6·71	4·26	28·6
5	51·82	1·6634	7·65	0·131	0·0921	12·0	2·78	33·4
6	41·73	1·4847	5·50	0·182	0·1100	20·0	2·08	41·7
7	33·49	1·3622	4·05	0·247	0·1192	29·4	1·73	50·8
8	26·04	1·2670	2·93	0·341	0·1201	41·0	1·525	62·5
9	19·14	1·1852	2·01	0·496	0·1096	54·4	1·364	74·2
10	13·20	1·1233	1·32	0·760	0·0889	68·5	1·234	83·3
11	5·66	1·0482	0·53	1·90	0·0438	83·2	1·098	91·4
12	1·06	1·0057	0·09	10·6	0·0094	100·1	1·029	103·0

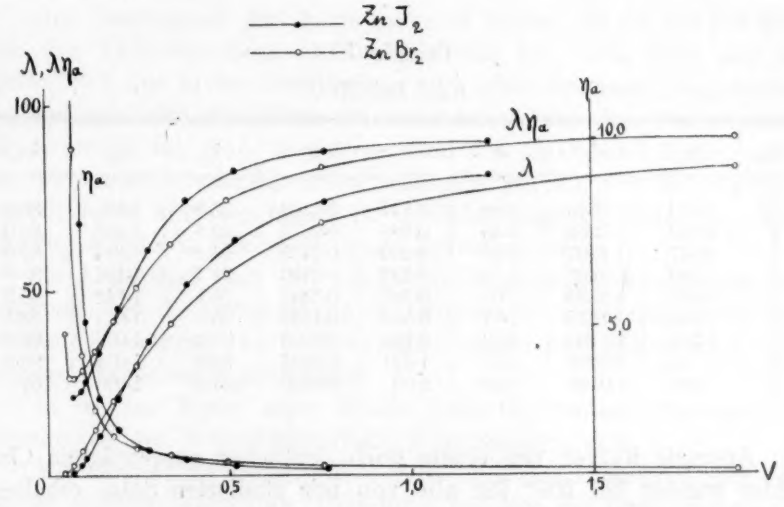


Fig. 3.

Dasselbe gilt in noch höherem Masse für $ZnCl_2$, wo der Maximalwert von $\eta_a = 153$ für eine 75%-Lösung, was der höchste von mir gemessene Wert ist.

Ohne alle numerischen Resultate anzuführen, werde ich hier nur darauf hinweisen, dass ähnliche anomale Kurven von mir auch für $CaCl_2$ und $CaBr_2$ erhalten wurden. Dasselbe habe ich für NaJ gefunden. Diese Zahlen werden hier angeführt, da wir sie weiter bei der Besprechung der Ursache der Anomalie brauchen werden.

Tabelle 9.

$^1/_2 ZnCl_2$ bei 25°.

Nr.	p	d	n	V	x	λ	η_a	$\lambda\eta_a$
1	74·87	2·0741	22·8	0·044	0·0088	0·386	153	59
2	68·43	1·9230	19·3	0·052	0·0182	0·945	33·7	31·9
3	61·72	1·7802	16·1	0·062	0·0365	2·26	12·7	28·7
4	56·22	1·5826	13·1	0·077	0·0535	4·10	6·91	28·3
5	49·55	1·5590	11·3	0·088	0·0732	6·46	4·51	29·1
6	44·20	1·4752	9·57	0·104	0·0854	8·93	3·41	30·5
7	36·75	1·3722	7·40	0·135	0·0985	13·3	2·50	33·2
8	28·71	1·2782	5·38	0·186	0·1022	19·0	2·00	38·0
9	22·17	1·2067	3·92	0·255	0·1019	26·0	1·67	43·5
10	18·36	1·1686	3·15	0·318	0·0980	31·2	1·546	48·1
11	12·22	1·1103	2·51	0·502	0·0884	44·4	1·372	61·0
12	6·14	1·0534	0·95	1·053	0·0617	65·0	1·202	78·1
13	3·08	1·0250	0·46	2·16	0·0369	79·6	1·108	88·2

Tabelle 10.

NaJ bei 25°.

Nr.	p	d	n	V	x	λ	η_a	$\lambda\eta_a$
1	58·08	1·7545	6·80	0·147	0·2504	36·9	2·42	89·3
2	50·39	1·5965	5·36	0·186	0·2671	49·8	1·728	86·0
3	40·41	1·4297	3·85	0·260	0·2475	64·2	1·324	85·0
4	34·80	1·3403	3·06	0·327	0·2193	71·7	1·191	85·5
5	30·07	1·2880	2·58	0·387	0·1967	76·1	1·142	86·9
6	22·20	1·1970	1·77	0·564	0·1484	83·8	1·067	89·4
7	14·45	1·1195	1·08	0·926	0·0978	90·6	1·026	92·9
8	7·75	1·0592	0·55	1·821	0·0532	96·9	1·014	98·2
9	2·94	1·0196	0·20	5·00	0·0209	104·5	1·005	105

Anomale Kurven von einem noch deutlicher ausgeprägtem Charakter wurden bei 100° für alle von mir studierten Salze erhalten: NaJ, $CsCl$, $AgNO_3$, NH_4NO_3, $TlNO_3$ und $AgTl(NO_3)_2$.

Die entsprechenden Zahlen werden in einer anderen Abhandlung publiziert.

5.

Oben habe ich auf die Unwahrscheinlichkeit dessen hingewiesen, dass die Verhältnisse der Durchmesser der Moleküle des Gelösten zu denen des Lösungsmittels in verschiedenen Fällen so verschieden ausfallen, dass das Gesetz von Stokes und zugleich die Viskositätskorrektion auf die Salze, welche die Viskosität des Wassers erniedrigen, anwendbar seien und auf diejenigen, welche sie erhöhen, unanwend-

bar. Wir werden deshalb andere Ursachen dieser Unanwendbarkeit aufsuchen.

Der Weg dazu liegt in dem Vergleich des Grades der Anomalie der korrigierten Molarleitfähigkeitskurven mit irgendeiner anderen Eigenschaft des Ions.

Wenn wir zum Beispiel unsere Aufmerksamkeit auf diejenige Eigenschaft der Ionen wenden, welche in ihrer Hydratationstendenz Ausdruck findet, so ersehen wir, dass die von mir studierten Kationen in die folgende Reihe angeordnet werden können:

$$Cs < Cd < Zn < Ca \; (< Li),$$

die Anionen

$$- J < Br < Cl.$$

In Beziehung auf die Deutlichkeit der Anomalie stehen sie genau in derselben Ordnung.

Das Caesiumsalz gibt keine anomale Kurve, bei 0° wie bei 50°; von den Cadmiumsalzen ist die Anomalie bei $CdCl_2$ (25°) und bei $CdBr_2$ (50°) nur in der Gestalt einer schwachen Krümmung angedeutet, die anderen Salze des Cadmiums sind normal; von den Zinksalzen ist die Anomalie bei ZnJ_2 angedeutet und bei $ZnCl_2$ und $ZnBr_2$ schon bei 25° deutlich ausgesprochen; dasselbe gilt für *Ca*- und *Na*-Salze und in noch höherem Masse für *Li*-Salze [nach Sachanovs[1]) Messungen], welche in höchstem Grade hydratiert sind.

Es begünstigt also die starke Hydratation das Erscheinen der Anomalie und die Verschiebung des Minimums in das Gebiet der verdünnteren Lösungen. Es wird zwischen diesen zwei Eigenschaften ein völliger Parallelismus beobachtet.

In welcher Weise aber ist die hohe Hydratation imstande, die Genauigkeit der Viskositätskorrektion zu beeinflussen?

Mit wachsender Konzentration fällt der Hydratationsgrad nach dem Massenwirkungsgesetze ab. Das führt mit sich die Verminderung des Durchmessers der Ionen, welche ihre Hydrathülle verlieren; es sinkt zugleich ihr Bewegungswiderstand, und ihre Beweglichkeit fällt daher nicht der Fluidität proportional ab, sondern langsamer.

Das ist eine der Ursachen der Ungenauigkeit der Viskositätskorrektion und anscheinlich die wichtigste. Je rascher die Dehydratation vor sich geht, desto stärker wird die Proportionalität der Leitfähigkeit zur Fluidität verletzt, und desto deutlicher wird die Anomalie ausgesprochen.

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 588 (1913).

Was die Dehydratationsgeschwindigkeit betrifft, muss sie offenbar bei denjenigen Salzen die höchste sein, welche in stärkerem Grade hydratiert sind. Das erklärt uns, warum die Viskositätskorrektion auf die höchst hydratierten Salze am schlechtesten anwendbar ist, und deren Einführung für solche Salze anomale Molarleitfähigkeitskurven verursacht.

6.

Es erreicht also für die konzentriertesten wässerigen Lösungen die übliche Viskositätskorrektion ihr Ziel nicht, die Bedingungen der Ionenüberführung in einer von der Konzentration unabhängigen Gestalt vorzustellen, da hier ausser dem Medium auch der Durchmesser der Ionen selbst der Veränderung unterliegt.

Welche Korrektion noch einzuführen ist, um diese Änderungen zu berücksichtigen, ist bis jetzt nicht bekannt. Es bleibt deshalb die Frage offen, ob die Einführung der ungenauen Viskositätskorrektion die einzige Ursache der anomalen Form der korrigierten Kurven ist, oder noch andere Ursachen vorhanden sind. Es ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass, wenn wir die vollständige (bis jetzt unbekannte) Korrektion einführten, die korrigierten Molarleitfähigkeitskurven doch ihre anomale Form beibehalten würden.

Wir haben ja bis jetzt keine Mittel zwischen der wahren anomalen Dissoziation, wie sie in gewissen nichtwässerigen Lösungen beobachtet wird, und der „scheinbaren", welche durch Überkorrektion der Molarleitfähigkeitswerte hervorgerufen wird, zu unterscheiden.

Wir können uns der Lösung dieser für unsere Arbeit wichtigsten Frage nähern, indem wir die Verschiebungen des Minimums mit der Temperaturänderung verfolgen.

Zu diesem Zweck habe ich Messungen an einer Reihe Salzlösungen bei 100° angestellt. Die Methodik dieser Untersuchung und die ausführlichen Resultate werden in einer späteren Abhandlung veröffentlicht. Hier werde ich nur Daten über die Lage der Minima (die für sämtliche studierten Salze erhalten wurden) geben und sie mit den Lagen der entsprechenden Minima bei niedrigeren Temperaturen vergleichen.

CsCl bei 0° und 50° gibt, im Wasser gelöst, bis zur Verdünnung 0·12 Liter/Grammol kein Minimum auf der Kurve der korrigierten Molarleitfähigkeit; bei 100° wird bei der Verdünnung $V = 0{\cdot}12$ ein ausgesprochenes Minimum beobachtet.

NH_4NO_3 in Wasser gelöst, zeigt bei 100° ein Minimum der $\lambda\eta_a$ bei $V = 0{\cdot}14$ Liter/Grammol; bei 25° und sogar bei 50° bildet diese

Kurve [nach den Angaben von Gorke[1])] bis zur Löslichkeitsgrenze kein Minimum.

Man kann vermuten, dass bei diesen beiden Salzen bei niedrigeren Temperaturen das Minimum in das Gebiet noch höherer Konzentrationen verschoben ist, welches infolge der beschränkten Löslichkeit des Salzes unzugänglich ist.

Die Silbernitratlösungen, welche bei 25° ein Minimum der $\lambda\eta_a$-Werte bei der Verdünnung $V = 0{\cdot}25$ Liter/Grammol [nach Sachanovs[2]) Messungen] ergeben, zeigen es bei 100° bei einer grösseren Verdünnung: 0·35 Liter/Grammol.

Die *NaJ*-Lösungen — bei 25° besitzen $(\lambda\eta_a)$-Minimum bei $V = 0{\cdot}23$, bei 100° — bei $V = 0{\cdot}31$ Liter/Grammol.

Diese Beziehungen werden kurz in der Tabelle 11 zusammengestellt, wo unter V_m die Verdünnungen angeführt sind, bei welchen die Lösungen der in der ersten Spalte genannten Salze die minimalen $\lambda\eta_a$-Werte ergeben — bei 25° und bei 100°. In den Spalten $\eta_a(V_m)$ sind die Werte der relativen Viskosität angeführt, welche den Konzentrationen, bei denen das Minimum der $\lambda\eta_a$-Werte stattfindet, entsprechen.

Es zeigen also alle vorhandenen Daten eine Verschiebung des Minimums (und des anomalen Teiles der $\lambda\eta_a$-V-Kurve) mit steigender

Tabelle 11.

Lösungen von	25°		100°	
	V_m	$\eta_a(V_m)$	V_m	$\eta_a(V_m)$
CsCl . . .	Kein Minimum bei 50° bis zu			
	0·12	1·78	0·12	2·35
NH_4NO_3[3]) .	Kein Minimum bis zu			
	0·105	1·715	0·17	1·63
$AgNO_3$[4]) . .	0·25	1·45	0·35	1·41
NaJ . . .	0·23	1·40	0·31	1·40
LiCl[5]) . . .	0·12 (?)	3·18	0·13 (?)	3·12

[1]) Gorke, Dissert. Leipzig 1905. Nach Abeggs Handb. d. anorg. Chemie III, 3, S. 320 zitiert.

[2]) Loc. cit.

[3]) Nach den Messungen von Gorke, loc. cit.

[4]) Bei 25° nach den Daten von Sachanov, loc. cit.

[5]) Nach den Angaben von Hosking, Phil. Mag. (6) 7, 469 (1904) interpoliert.

Temperatur nach rechts, in der Richtung verdünnterer Lösungen. Nur bei *LiCl* ist diese Verschiebung kaum merklich (vielleicht ist diese Verschiebung nur scheinbar und durch die Ungenauigkeit der Daten bedingt).

Stellen wir uns jetzt die Frage, ob die gefundene Tatsache — die Verschiebung des Minimums nach rechts — durch die Annahme erklärt werden kann, dass die anomale Form der in üblicher Weise korrigierten Molarleitfähigkeitskurven allein durch Überkorrektion bedingt ist.

Oben wurde es gezeigt, dass die Überkorrektion zwei mögliche Ursachen haben kann: die Unanwendbarkeit des Stokesschen Gesetzes auf die entsprechende Lösung bei allen Konzentrationen (durch die nichtsphärische Form der Ionen, ihre zu kleine Grösse im Verhältnis zu Wasserteilchen usw. bedingt), und zweitens, die Änderung der Ionengestalt (ihre Verminderung) mit der Konzentration, was z. B. durch Dehydratation verursacht werden kann.

Im ersten Falle würde die Anomalie unmittelbar von der Grösse der eingetragenen Korrektion abhängen: je höher die Werte der relativen Viskosität, desto deutlicher die von ihnen hervorgerufene Anomalie.

Daher, wenn dies allein die Ursache der Anomalie wäre, so müsste man erwarten, dass die bei höherer Temperatur nach rechts verschobenen Minima höheren Werten der relativen Viskosität entsprechen.

Die Erfahrung bestätigt jedoch diese Erwartung durchaus nicht. Aus der Tabelle 11 ersehen wir, dass die Verschiebung des Minimums nach rechts (bzw. dessen Erscheinen) mit steigender Temperatur von dem Zuwachs der Werte der relativen Viskosität nur bei einem Salze *CsCl* begleitet ist.

Für alle anderen Salze wird das Minima in der heissen Lösung bei niedrigeren (oder gleichen, wie für *NaJ*) η_a-Werten erhalten, als in den kalten.

Es spricht also das Experiment entschieden gegen die Vermutung, dass die Ungenauigkeit der Viskositätskorrektion durch die Unanwendbarkeit des Stokesschen Gesetzes (bei allen Konzentrationen) verursacht wird.

Wenn wir die zweite mögliche Erklärung der Ungenauigkeit der Viskositätskorrektion annehmen — die Verminderung der Ionendurchmesser mit steigender Konzentration infolge vorschreitender Dehydratation, Desolvatation usw., so müssten wir als Folge der Erwärmung der Lösung die Verschiebung der Minima nach links erwarten, da

die Temperaturerhöhung die Dehydratation (und überhaupt die Desolvatation) der gelösten Salze begünstigt und damit die Geschwindigkeit der Dehydratation (bzw. Desolvatation) durch Konzentrationsänderungen vermindert. Infolgedessen finden dieselben Grade der Dehydratation (bzw. Desolvatation) in heissen Lösungen bei höheren Konzentrationswerten (schwächeren Verdünnungen) statt, als in kalten.

Der letzte Schluss wird durch die Tatsache bestätigt, dass für das im höchsten Grade hydratierte Salz *LiCl* die Verschiebung des Minimums nach rechts viel weniger, als für alle anderen in dieser Hinsicht studierten Salze, ausgesprochen oder fast unmerklich ist (siehe oben).

Die aus Tabelle 11 ersichtliche Verschiebung des Minimums und des anomalen Teiles der Kurve nach rechts zeigt also, dass die Annahme der Ungenauigkeit der Korrektion als Folge der Ionendurchmesserverminderung auch nicht genügt, um die Anomalie zu erklären.

Es ist also die Überkorrektion überhaupt nicht imstande, die Anomalie in allen Fällen zu erklären.

Ausser der Überkorrektion muss offenbar eine andere mächtigere Ursache wirken.

Ohne ihr Wesen zu präzisieren, können wir jedoch vermuten, dass es dieselbe Ursache ist, welche die anomale Dissoziation in vielen nichtwässerigen Lösungen hervorruft, die wir als „wahre anomale Dissoziation" bezeichnet haben.

Die Änderung der Erscheinung mit der Temperatur scheint diese Hypothese zu bestätigen: Walden[1]) hat gezeigt, dass $\lambda\eta_a$ für ein und dasselbe Elektrolyt in verschiedenen Lösungsmitteln gelöst, bei desto grösseren Verdünnungen Minimalwerte erreicht, je niedriger die Dielektrizitätskonstante (*DK*) des Lösungsmittels ist.

Die *DK* des Wassers fällt bei Temperatursteigerung sehr beträchtlich ab, im Mittel um 0·5% pro Grad[2]). Drude[3]) hat sie zu 81·3 bei 18° und 58·1 bei 100° berechnet.

Es scheint daher das Elektrolyt bei der Erwärmung der Lösung aus einem Lösungsmittel mit höherer *DK* in ein solches von niedrigerer *DK* zu gelangen.

Das soll nach dem oben gesagten eine Verschiebung des Minimums der $\lambda\eta_a$-Kurve nach rechts — in der Richtung grösserer Verdünnungsgrade — hervorrufen.

---

[1]) Bull. de l'Ac. Imp. d. Sc. St.-Pet. 1075 (1913).
[2]) Heerwagen, Wied. Ann. 49, 272 (1893).
[3]) Wied. Ann. 59, 50 (1896).

Es ist also die Verschiebung des Minimums mit der Temperatur einfach erklärbar, wenn wir die Anwesenheit der wahren anomalen Dissoziation, d. h. des Zuwachses der elektrolytischen Dissoziation mit der Konzentration in den konzentrierten Lösungen von NH_4NO_3, $AgNO_3$, NaJ annehmen.

Für $CsCl$ ist diese Annahme infolge oben angeführter Gründe weniger notwendig, sie ist aber nicht weniger wahrscheinlich, da $CsCl$ als starkes Elektrolyt nicht weniger zur selbständigen Ionisation geneigt ist.

Dasselbe kann von $TlNO_3$, $AgTl(NO_3)_2$, $^1/_2\,CaCl_2$ und $^1/_2\,CaBr_2$ gesagt werden, wo das Minimum bei relativ niedrigen Werten des $\eta_a\,(V_m)$ stattfindet:

Tabelle 12.

	t^0	V_m	$\eta_a(V_m)$
$TlNO_3$	100	0·18	1·72
$AgTl(NO_3)_2$	100	0·18	2·00
$^1/_2\,CaCl_2$	25	0·45	1·40
$^1/_2\,CaBr_2$	25	0·25	1·65
$^1/_2\,ZnCl_2$	25	0·07	9·2
$^1/_2\,ZnBr_2$	25	0·065	11·0

In den Lösungen der Zinksalze könnten wir annehmen, dass die Anomalie nur durch Überkorrektion verursacht ist, da die Werte der relativen Viskosität, welche dem Minimum entsprechen, sehr hoch sind.

In betreff auf die Kadmiumsalze kann nichts bestimmtes ausgesprochen werden, da ihre bei 25° beschränkte Löslichkeit die Konzentration, welche dem Minimum entspricht, nicht zu erreichen erlaubt.

Vom Standpunkt der Theorie der anomalen Dissoziation stellen gerade die Salze des Cadmiums das grösste Interesse dar, da eine der Hypothesen, die zur Erklärung dieser Erscheinung aufgestellt sind, sie der grösseren Neigung der komplexen Moleküle zur Ionisation zuschreibt.

Zur Bildung solcher komplexen Teilchen (und Ionen) sind die Salze des Cadmiums in hohem Masse geneigt, besonders CdJ_2, und in desto stärkerem Grade, je höher die Konzentration. Es müsste daher an dessen Lösungen im Falle genügender Löslichkeit die anomale Dissoziation besonders stark hervortreten.

Vielleicht kann man einen Hinweis darauf in dem Umstande sehen, dass in den konzentriertesten Lösungen, wo die komplexen

Moleküle und Ionen numerisch vorherrschen, die Werte des λ und des $\lambda\eta_a$ für Cadmiumjodid diejenigen für die anderen Halogensalze des Cadmiums übertreffen, während für schwächere Lösungen die Ordnung der λ-Werte die umgekehrte ist.

7.

Die wichtigsten Schlüsse dieser Untersuchung können kurz in folgender Weise zusammengestellt werden:

1. Die Messungen der Leitfähigkeit und Viskosität der *CsCl*-Lösungen bei 0° und 50° haben den engen Zusammenhang dieser beiden Grössen bestätigt;

2. Der Vergleich der Kurven der korrigierten Molarleitfähigkeit und der relativen Viskosität (bei 25° und 50°) der Halogensalze des *Cd* miteinander und mit denen der anderen Salze hat gezeigt, dass die Form der Kurve der relativen Viskosität sehr stark die Form der $\lambda\eta_a$-Kurve beeinflusst und

3. im Falle hoher Werte der η_a kann die Einführung der üblichen Viskositätskorrektion den $\lambda\eta_a$-Kurven infolge der Überkorrektion eine anomale Form geben;

4. Diese Anomalie ist eine fast allgemeine Erscheinung im Falle sehr konzentrierter wässeriger Salzlösungen.

5. Die Überkorrigierung wird in folgender Weise erklärt: Bei der Einführung der Viskositätskorrektion gehen wir von der Annahme aus, dass die Abhängigkeit der Ionenbeweglichkeit von der Viskosität des Mediums eine umgekehrte Proportionalität ist. Diese Annahme aber ist infolge der Ionendurchmesserverminderung (durch Dehydratation usw. der Ionen verursacht) mit wachsender Konzentration nicht genau zutreffend,

6. Mit steigender Temperatur erstreckt sich die Anomalie auf einen grösseren Teil der $\lambda\eta_a$-V-Kurve (verschiebt sich nach rechts).

7. Das widerspricht der Vermutung, dass die Anomalie nur durch Überkorrektion als Folge der Ionendurchmesserverminderung verursacht wird.

8. Wenn die Überkorrigierung allein durch die Unanwendbarkeit des Stokesschen Gesetzes (bei allen Konzentrationen) verursacht wäre, so müsste man erwarten, dass die nach rechts verschobenen Minima bei der Erwärmung der Lösungen höheren Viskositätswerten entsprechen sollten;

9. Da dies nur an einem Salze (*CsCl*) beobachtet wurde, kann auch diese Ursache der Überkorrektion allein in allen Fällen die Anomalie nicht erklären;

10. Es genügt also die Überkorrektion überhaupt nicht um die Anomalie zu erklären;

11. Man muss zulassen, dass die anomale Form der Molarleitfähigkeitskurve von einer oder mehreren anderen Ursachen bedingt wird;

12. Es wird die Vermutung ausgesprochen, dass es dieselben Ursachen sind, welche die „wahre anomale Dissoziation" in nichtwässerigen Lösungen hervorrufen;

13. Diese Vermutung erlaubt die Verschiebung des Minimums nach rechts mit steigender Temperatur zu erklären, da mit steigender Temperatur das Wasser hinsichtlich der *DK* sich den anderen Lösungsmitteln nähert;

14. Die vorstehende Untersuchung hat also gezeigt, dass in konzentrierten wässerigen Salzlösungen, ausser der Überkorrigierung der Leitfähigkeitswerte, auch der typische anomale Gang der Äquivalent- bzw. Molarleitfähigkeitskurve beobachtet wird, der wahrscheinlich denselben Ursprung hat, wie in nichtwässerigen Lösungen.

Diese Arbeit wurde im Laboratorium der Physikalischen Chemie der Neurussischen Universität ausgeführt.

Sei es mir gestattet auch an dieser Stelle dessen Vorstand Herrn Professor A. N. Sachanov für sein stets liebenswürdiges Entgegenkommen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Odessa, Universität, 20. August 1920.

Zur Kenntnis der Zustandsgleichung von A. Wohl.

von

Rudolf Wegscheider.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 12. 10. 21.)

Die von A. Wohl[1]) empirisch aufgestellte Zustandsgleichung für Gase und Flüssigkeiten hat in letzter Zeit steigende Beachtung gefunden[2]), weil sie die Beobachtungen zum Teil sehr gut wiedergibt. Daher hat auch die Frage Interesse, ob diese Zustandsgleichung theoretische Bedeutung haben kann. Hierauf gibt die Untersuchung der von ihr geforderten Isothermen Aufschluss. Es ergeben sich dabei Gesichtspunkte, die auch bei der Prüfung anderer Zustandsgleichungen Beachtung verdienen.

Wohl geht aus von der Gleichung:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{Tv(v-b)} + \frac{c}{T^2v^3}. \tag{1}$$

Nach v geordnet gibt sie

$$v^4 - \left(\frac{RT}{p} + b\right)v^3 + \frac{a}{Tp}v^2 - \frac{c}{T^2p}v + \frac{bc}{T^2p} = 0. \tag{2}$$

In dieser Gleichung nimmt er zunächst b als konstant an. Diese Annahme reicht aber für den Bereich kleiner Volume nicht aus. Dann führt er b als Funktion des Drucks ein, indem er setzt

$$p = \frac{RT}{v - \frac{b}{1+ep}} - \frac{a}{Tv\left(v - \frac{b}{1+ep}\right)} + \frac{c}{T^2v^3} \tag{3}$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **87**, 1 (1914).

[2]) Siehe insbesondere Nernst, Theoretische Chemie. 8.—10. Aufl. S. 257.

oder nach v geordnet

$$v^4 - \left(\frac{RT}{p} + \frac{b}{1+ep}\right) v^3 + \frac{a}{Tp}\, v^2 - \frac{c}{T^2 p}\, v + \frac{bc}{T^2 p\,(1+ep)} = 0. \quad (4)$$

Wenngleich Gleichung (1) keine allgemeine Gültigkeit beansprucht, soll sie doch auch besprochen werden, weil sie von Wohl in allen Fällen der Ermittlung der Konstanten a und b zugrunde gelegt wurde. Vorausgesetzt werden positive Werte von T, R, a, b, c und e. Dagegen ist es für die Erörterung des Isothermenverlaufs erforderlich, auch negative v zu berücksichtigen.

Die Wohlsche Gleichung mit konstantem b.

Der Verlauf der Isothermen nach dieser Gleichung wird durch Fig. 1 wiedergegeben. Aus Gleichung (1) ergibt sich zunächst, dass in einer bestimmten Isotherme zu jedem v nur ein p gehört. Gleichung (1)

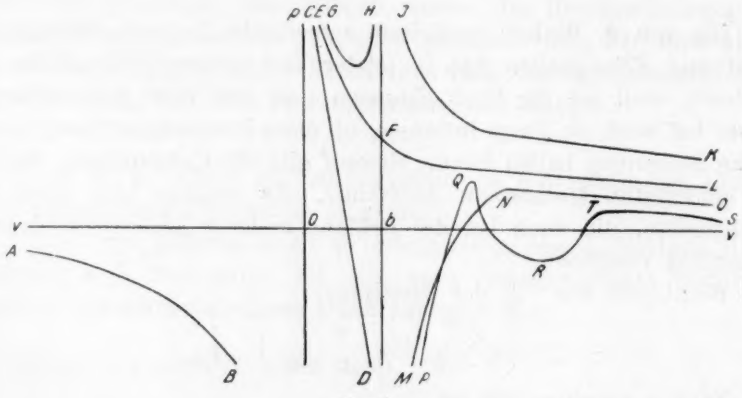


Fig. 1.

liefert also bei konstantem T eine einzige Kurve. Diese wird durch zwei Unstetigkeiten unterbrochen, die bei $v = 0$ und $v = b$ eintreten. Die Neigung der Kurve ergibt sich aus

$$\frac{\partial p}{\partial v} = -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{a\,(2v-b)}{Tv^2\,(v-b)^2} - \frac{3c}{T^2 v^4}. \quad (5)$$

Die Bedingung für ein Maximum, Minimum oder einen Wendepunkt mit zur Abszissenachse paralleler Tangente ist

$$\frac{\partial p}{\partial v} = 0$$

oder nach v geordnet

$$v^4 - \frac{2a}{RT^2} v^3 + \frac{abT + 3c}{RT^3} v^2 - \frac{6bc}{RT^3} v + \frac{3b^2c}{RT^3} = 0. \qquad (6)$$

Hieraus folgt folgender Verlauf der Isotherme.

I. Negative v.

Die Kurve beginnt bei $v = -\infty$ mit $p = 0$ und erreicht bei negativ unendlich kleinem v den Wert $p = -\infty$ (Kurve AB der Figur). Dazwischen liegt kein Maximum oder Minimum, da für negative v $\frac{\partial p}{\partial v}$ immer negativ ist. Bei $v = 0$ springt die Isotherme zu dem einem positiv unendlich kleinen v ensprechenden Wert $p = +\infty$.

II. Kurvenverlauf zwischen $v = 0$ und $v = b$.

Er hängt davon ab, ob $T^2 \gtrless \frac{a}{Rb}$.

1. Für $T^2 > \frac{a}{bR}$ wird bei $v = b - \delta$ (wo δ eine unendlich kleine positive Grösse) $p = -\infty$. $\frac{\partial p}{\partial v}$ ist zwischen $v = 0$ und $v = b$ immer negativ. Es ergibt sich das Kurvenstück CD.

Beweis. Die beiden ersten Glieder von $\frac{\partial p}{\partial v}$ können geschrieben werden:

$$\left[\frac{-RT^2 + \frac{a(2v-b)}{v^2}}{T(v-b)^2}\right].$$

$\frac{(2v-b)}{v^2}$ wächst von $-\infty$ bis $\frac{1}{b}$. Sein Differentialquotient $\frac{2(b-v)}{v^3}$ ist in dem in Betracht kommenden Bereich immer positiv, daher

$$\frac{2v-b}{v^2} < \frac{1}{b}, \quad \frac{a(2v-b)}{v^2} < \frac{a}{b} < RT^2.$$

2. Für $T^2 = \frac{a}{bR}$ gehen Gleichung (1) und (5) über in

$$p = \frac{RT}{v} + \frac{c}{T^2 v^3}, \quad \frac{\partial p}{\partial v} = -\frac{RT}{v^2} - \frac{3c}{T^2 v^4}. \qquad (7)$$

$\frac{\partial p}{\partial v}$ ist immer negativ. Für $v = b$ hat p einen positiven endlichen Wert. In dem betrachteten Bereich sinkt also p von $+\infty$ bis zu

diesem endlichen Wert. Eine Unstetigkeit tritt bei $v = b$ nicht ein (Kurvenstück EF).

3. Für $T^2 < \frac{a}{bR}$ ist bei $v = b - \delta$ $p = +\infty$. Dazwischen muss also ein Minimum liegen (Kurvenstück GH). Da nach Gleichung (5) $\frac{\partial p}{\partial v}$ nur Null werden kann, wenn das zweite Glied positiv ist, muss dieses Minimum zwischen $v = \frac{b}{2}$ und $v = b$ liegen.

III. Kurvenverlauf für $v > b$.

Auch hier sind dieselben drei Fälle zu unterscheiden wie bei II.

1. Für $T^2 > \frac{a}{bR}$ ist bei $v = b + \delta$ $p = +\infty$ und sinkt mit steigendem v ohne Maximum oder Minimum bis Null (Kurve JK).

$\frac{\partial p}{\partial v}$ wird nie Null, sondern bleibt immer negativ. Denn $\frac{(2v - b)}{v^2}$ sinkt von $\frac{1}{b}$ bis Null, sein Differentialquotient ist immer negativ, daher

$$\frac{a(2v - b)}{v^2} < \frac{a}{b} < RT^2.$$

2. Für $T^2 = \frac{a}{bR}$ setzt sich die Kurve EF stetig fort. $\frac{\partial p}{\partial v}$ ist immer negativ (Kurve FL).

2. Für $T^2 < \frac{a}{bR}$ ist bei $v = b + \delta$ $p = -\infty$, bei $v = +\infty$ $p = 0$. Der Wert $p = 0$ wird von der positiven Seite her erreicht, da für sehr grosse v $p = \frac{RT}{v}$ wird. Dazwischen muss also mindestens ein Maximum liegen; seine Möglichkeit erhellt daraus, dass das zweite Glied von $\frac{\partial p}{\partial v}$ für $v > b$ immer positiv ist (Kurve MNO). Es können aber auch zwei Maxima und ein Minimum auftreten (Kurve $PQRTS$). Dies ergibt sich in folgender Weise. Nach Gleichung (6) können zu einem gegebenen T 0, 2 oder 4 reelle v-Werte gehören, die einem Maximum oder Minimum entsprechen. Kein reeller Wert tritt auf bei $T^2 > \frac{a}{bR}$. Unterhalb dieses T-Wertes entfällt eine reelle Lösung immer auf das Kurvenstück GH und keine auf negative v-Werte. Es bleiben daher für $v > b$ eine oder drei reelle Lösungen. Das niedrigere Maximum T der Figur ist dadurch ausgezeichnet, dass für den zu-

gehörigen Druck die Gleichung (2) vier reelle Lösungen (darunter zwei gleiche) hat; bei Q hat sie zwei gleiche reelle und zwei konjugierte imaginäre Wurzeln. Es kann aber auch das niedrigere Maximum dem kleineren Volum entsprechen.

Das gezeichnete Kurvensystem entspricht der aus Gleichung (2) entspringenden Forderung, dass auf jeder Isotherme zu einem $p = 0$, 2 oder 4 v-Werte gehören. Für $T^2 > \frac{a}{bR}$ gehören zu jedem p zwei v-Werte (für positive p Kurven CD und JK, für negative p Kurven AB und CD). Für $T^2 < \frac{a}{bR}$ hat man für hohe Drucke (Kurve GH) zwei v-Werte, dann vom Minimum dieser Kurve bis zum grösseren Druckmaximum der Kurven MO oder PS keinen v-Wert, dann wieder zwei, dann bei genügend tiefen Temperaturen (Kurven PS) vier; bei negativen Drucken bei genügend tiefen Temperaturen zunächst vier (drei auf Kurve PS, einen auf AB), dann wieder zwei (Kurven MN oder PQ und AB).

Abhängigkeit des Druckes von der Temperatur bei konstantem Volum.

Sie ist gegeben durch

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{R}{v-b} + \frac{a}{T^2 v\,(v-b)} - \frac{2c}{T^3 v^3}. \tag{8}$$

Hier fällt auf, dass $\frac{\partial p}{\partial T}$ nicht immer positiv ist, sondern bei sehr kleinem T oder v negativ werden kann. Für jeden endlichen positiven v-Wert gibt es einen T-Wert, unterhalb dessen der Druck mit steigender Temperatur abnimmt. Auch bei sehr grossem v durchläuft also der Druck mit steigender Temperatur ein Minimum. Die zu diesem Minimum gehörige Temperatur ist gegeben durch

$$\frac{\partial p}{\partial T} = 0 \quad \text{oder} \quad T^3 + \frac{a}{Rv}\,T - \frac{2c(v-b)}{Rv^3} = 0. \tag{9}$$

Diese Gleichung hat für $v > b$ immer eine und nur eine reelle Lösung. Dieser T-Wert muss bei positivem v notwendig positiv sein.

Dass Gleichung (9) ein Minimum des Drucks bestimmt, ergibt sich auch in folgender Weise. Das Minimum fordert, dass

$$\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} = -\frac{2a}{T^3 v\,(v-b)} + \frac{6c}{T^4 v^3}$$

positiv ist, also

$$T < \frac{3c\,(v-b)}{av^2}.$$

Diese Bedingung wird immer erfüllt. Würde man das Ungleichheitszeichen durch das Gleichheitszeichen ersetzen, so würde das in Gleichung (9) stehende Polynom dritten Grades positiv sein. Nur durch Verkleinerung von T unter diesen Wert kann es Null werden.

Das Steigen des Drucks mit sinkender Temperatur bewirkt, dass die Isothermen sich schneiden können, wie es in der Figur gezeichnet ist. Das Steigen des Drucks kann so weit gehen, dass die Maxima der Isothermen für niedrige Temperaturen oberhalb FL liegen.

Physikalische Bedeutung der Kurvenzüge.

Da die Kurven bei K, L, O, S dem Gaszustand entsprechen, können für Zustände, die mit dem Gaszustand durch stetige Übergänge zusammenhängen (also auch für den flüssigen Zustand) nur die Kurvenzüge für $v \geqq b$ in Betracht kommen. b erscheint somit als das Mindestvolum, welches auch bei den grössten Drucken nicht unterschritten werden kann. Dieser Satz wird aber in einer physikalisch wohl undenkbaren Weise durch die Kurve EFL durchbrochen.

Wie bei den Kurven von van der Waals wird man Stücke von Isothermen, in denen mit steigendem Volum der Druck steigt, als nicht realisierbare Zustände betrachten. Hierher gehören die Kurvenstücke MN, PQ, RT. Dann bedeuten Kurvenstücke zwischen dem ersten Maximum und dem Minimum (z. B. QR) den flüssigen Zustand, Kurven jenseits des zweiten Maximums (TS) den Gaszustand, die absteigenden Stücke der Kurven mit einem oder ohne Maximum (NO, FL, JK) den Zustand des Stoffes in jenen Temperaturgebieten, in denen kein Unterschied zwischen Flüssigkeit und Gas besteht. Bei Volumen, die kleiner sind als die den Punkten Q oder N entsprechenden, kann es dann bei den betreffenden Temperaturen keinen fluiden (flüssigen oder gasförmigen) Zustand mehr geben. Erst bei den durch $T^2 \geqq \frac{a}{bR}$ definierten Temperaturen ist der fluide Zustand bis zu den höchsten Drucken beständig. Die Drucke, oberhalb deren der fluide Zustand nicht mehr beständig ist, werden durch die Ordinaten der Punkte Q oder N gegeben. Der Zustand, welcher bei Drucksteigerung an die Stelle des fluiden tritt, müsste wohl der feste sein. Eine solche Grenze des fluiden Zustandes könnte immerhin in Betracht gezogen werden; kaum annehmbar ist aber, dass diese Druckgrenze unter Umständen mit sinkender Temperatur steigt. Als Stütze für diese Möglichkeit könnte man die Abhängigkeit des Erstarrungspunktes des Wassers vom Druck heranziehen. Aber der seltene Fall, dass Drucksteigerung den Erstarrungspunkt erniedrigt, tritt gerade bei Stoffen ein, auf welche Zustandsgleichungen für normale Flüssigkeiten wegen der eintretenden Umwandlungen der Molekeln nicht anwendbar sind.

Man kann wohl sagen, dass die Formel (1) keine theoretische Bedeutung haben kann. Unannehmbar erscheint insbesondere die Folgerung, dass bei tiefen Temperaturen bei konstantem Volum der Druck mit steigender Temperatur abnimmt[1]), die ausgezeichnete Lage der Kurve EFL und wohl auch die sich aus den Maximis bei Q und N ergebende Folgerung, dass die Flüssigkeiten bei Drucken in der Nähe der Beständigkeitsgrenze leichter zusammendrückbar werden. Dazu kommen die Schwierigkeiten, welche das Auftreten einer Grenze des fluiden Zustandes bereitet. Während die Formel von van der Waals den Tatsachen qualitativ vollkommen genügt, wird bei Formel (1) die in gewissen Bereichen (aber nicht durchwegs) bessere quantitative Darstellung durch das Aufgeben der theoretischen Vorzüge der van der Waalsschen Gleichung erkauft. Wahrscheinlich bedarf die Form des „Abstossungsgliedes" $\frac{c}{T^2 v^3}$ sowohl hinsichtlich des Temperatureinflusses, als auch in anderer Beziehung einer Änderung. Dass übrigens der durch Formel (1) ausgedrückte Temperatureinfluss die Beobachtungen an Kohlendioxyd bei hohen Drucken durchaus nicht darzustellen vermag, hat schon Wohl (a. a. O. S. 23) bemerkt.

Der kritische Punkt.

Wenn ich die Lage des kritischen Punktes bei der Zustandsgleichung (1) bespreche, obwohl sie kaum eine theoretische Bedeutung haben kann, so hat dies zwei Gründe. Erstens bestimmt Wohl auch bei Anwendung der Gleichung (3) den kritischen Punkt unter Zugrundelegung der Gleichung (1). Zweitens sind über die Art, wie der kritische Punkt aus der Zustandsgleichung abzuleiten ist, unrichtige Ansichten geäussert worden, deren Richtigstellung nicht überflüssig ist. Die kritische Temperatur ist in allen Fällen (auch bei der Gleichung von van der Waals) jene, bei der die Kurven von der Form $QRTS$ in Kurven NO übergehen. Dazu ist erforderlich, dass ein Maximum und ein Minimum verschwinden, oder, was auf dasselbe herauskommt, dass drei zu demselben p und T gehörige v-Werte gleich werden. Hierdurch entsteht ein Wendepunkt der Kurve $p = f(v)$. Dass der kritische Punkt durch das Gleichwerden von drei v-Werten bestimmt wird, ist keineswegs eine Hypothese, sondern eine mathematische Not-

[1]) Das müsste eine allgemeine Erscheinung sein, während sie tatsächlich sehr selten und nur bei anomalen Flüssigkeiten (Wasser unterhalb des Dichtemaximums) auftritt.

wendigkeit. Wenn nur zwei v-Werte gleich werden, so hat man nicht den kritischen Punkt, sondern ein Maximum oder Minimum der Kurve $PQRTS$.

Wenn daher Friderich[1]) für die van der Waalssche Gleichung Bedingungen dafür ableitet, dass zwei zum selben p und T gehörige v-Werte gleich werden, so bekommt er Beziehungen, welche in erster Linie für die Maxima und Minima gelten. Sie gelten allerdings auch für den kritischen Punkt, weil die Bedingungen für zwei gleiche v auch bei drei gleichen v zutreffen müssen. Er hat die Konstante b als Funktion von R, T, p und v ausgedrückt. Wendet man diese Gleichung auf den kritischen Punkt an und setzt die aus der van der Waalsschen Gleichung folgenden Werte von τ_0, π_0, φ_0 ein, so wird sie zu einer Identität. Friderich wendet sie in der Weise an, dass er die experimentell gefundenen kritischen Daten einsetzt. Wegen der Abweichungen der Wirklichkeit von der van der Waalsschen Gleichung findet er nicht $\varphi_0 = 3b$, sondern $\varphi_0 = 2{\cdot}44b$. Mit diesem b-Wert findet er für das Verhältnis zwischen kritischer Dichte und der Dichte eines idealen Gases unter gleichen Umständen Werte, die mit den durch den Versuch gefundenen nahe übereinstimmen. Diese Übereinstimmung kommt offensichtlich daher, dass er das experimentell gefundene mit der van der Waalsschen Theorie nicht übereinstimmende kritische Volum in die Rechnung eingeführt hat.

Für den kritischen Punkt gibt Gleichung (2) aus der Bedingung, dass drei Wurzeln gleich sind,

$$\tau_0 = \frac{3c}{a\varphi_0}\left(1 - \frac{2b}{v}\right), \qquad \pi_0 = \frac{a^2\left(1 - \frac{3b}{\varphi_0}\right)}{9c\varphi_0\left(1 - \frac{2b}{\varphi_0}\right)^2} \tag{10}$$

$$\left.\begin{aligned} \varphi_0^4 - \left(\frac{9Rc^2}{a^3} + 3b\right)\varphi_0^3 + \left(\frac{54Rbc^2}{a^3} + b^2\right)\varphi_0^2 \\ - \frac{108Rb^2c^2}{a^3}\varphi_0 + \frac{72Rb^3c^2}{a^3} = 0. \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Auf der kritischen Isotherme nach Gleichung (2) liegen im allgemeinen ausserdem ein Maximum für $v > b$ und ein Minimum für $v < b$.

Der durch die Gleichungen (10) und (11) bestimmte Punkt der Isotherme muss nicht notwendig ein kritischer Punkt im gewöhnlichen Sinn sein. Man hat nämlich bei der kritischen Temperatur eine Isotherme, welche sich von der Form MNO nur durch das Auftreten eines Wendepunkts mit zur Abszissenachse paralleler Tangente im auf- oder absteigenden Ast unterscheidet. Ersteres tritt ein, wenn das Maximum Q zusammen mit dem Minimum R verschwindet. Dann ver-

[1]) Journ. Chim. Phys. **4**, 123 (1906).

schwinden der Existenzbereich der Flüssigkeit QR und der Unterschied zwischen den nicht existenzfähigen Zuständen PQ und RT. Ein Identischwerden von Flüssigkeit und Gas findet nicht statt, sondern es bleibt oberhalb dieser Isotherme nur der Gaszustand übrig. Ein wirklicher kritischer Punkt, bei dem der Unterschied zwischen Flüssigkeit und Gas verschwindet, liegt nur vor, wenn der Wendepunkt im absteigenden Ast liegt, also das Minimum R und das Maximum T verschwinden.

Wohl hat bei Anwendung der Gleichung (1) postuliert, dass der kritische Punkt durch Identischwerden von vier v-Werten auf einer Isotherme gekennzeichnet sei. Dieses Postulat fügt der Bedingung der Gleichheit von drei v-Werten noch eine weitere Bedingung hinzu. Nachdem die erste Bedingung den kritischen Punkt schon vollständig festlegt, kann die Zusatzbedingung nur bei einer bestimmten Beziehung zwischen den Konstanten R, a, b, c erfüllt werden.

Die Bedingung der vier gleichen v kann nur erfüllt werden, wenn bei Annäherung an den kritischen Punkt die Maxima Q und T untereinander und mit dem Minimum R zusammenfallen. Die kritische Isotherme nimmt also in diesem Fall die Gestalt MNO an und der kritische Punkt fällt auf das Maximum dieser Kurve. Es verschwindet also beim kritischen Punkt der Flüssigkeitszustand völlig; auf der kritischen Isotherme ist der kritische Punkt zugleich die obere Druckgrenze der Existenz des fluiden Zustandes. Dies steht mit der Erfahrung im Widerspruch und zeigt, dass die Gleichung (1) unter Hinzufügung des Wohlschen Postulats keine theoretische Bedeutung haben kann.

Durch das Postulat von Wohl wird

$$\left.\begin{aligned} \varphi_0 = 4b = \frac{18Rc^2}{5a^3}, \quad \pi_0 = \frac{a^2}{36bc} = \frac{5a^5}{162Rc^3}, \\ \tau_0 = \frac{3c}{8ab} = \frac{5a^2}{12Rc}. \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

Die Beziehung zwischen den Konstanten wird

$$10a^3b = 9Rc^2. \tag{13}$$

Der in der Zeichnung dargestellte allgemeine Charakter der Isothermen wird durch das Wohlsche Postulat nicht geändert.

Die Wohlsche Zustandsgleichung mit veränderlichem b.

[Gleichung (3)].

Die Ersetzung des konstanten b durch eine Druckfunktion bewirkt eine wesentliche Veränderung des Kurvenverlaufs. Zwar erhält man für v als Funktion von p und T wieder eine Gleichung vierten Grades [Gleichung (4)]. Aber $p = f(v, T)$ wird jetzt eine quadratische Gleichung, aus der folgt

$$p = -\frac{A}{2ev}\left(1 \pm \sqrt{1+\frac{B}{A^2}}\right)^{1)}. \tag{14}$$

$$\frac{\partial p}{\partial v} = -\frac{1}{2ev^2}\left\{v\frac{\partial A}{\partial v} - A \mp A\sqrt{1+\frac{B}{A^2}}\left[1 - \frac{v\left(2A\frac{\partial A}{\partial v}+\frac{\partial B}{\partial v}\right)}{2(A^2+B)}\right]\right\} \tag{15}$$

worin

$$A = v - b - e\left(RT - \frac{a}{Tv} + \frac{c}{T^2v^2}\right),$$

$$B = 4ve\left(RT - \frac{a}{Tv} + \frac{c(v-b)}{T^2v^3}\right),$$

$$\frac{\partial A}{\partial v} = 1 - e\left(\frac{a}{Tv^2} - \frac{2c}{T^2v^3}\right),$$

$$\frac{\partial B}{\partial v} = 4e\left[RT - \frac{c}{T^2v^2} + \frac{2bc}{T^2v^3}\right].$$

Zu jedem v gehören bei gegebenem T zwei p-Werte. Man erhält also als Isothermen zwei Kurvenzüge, entsprechend den beiden Zeichen der Wurzel. Nur einer der beiden Kurvenzüge kann der Wirklichkeit entsprechen, und zwar gilt in Gleichung (14) bei positivem A das Minuszeichen vor der Wurzel, bei negativem A das Pluszeichen.

Für positive A ergibt sich das daraus, dass im Gaszustand nur positive Drucke vorkommen können. Bei sehr grossem v sind A und B positiv, $\frac{B}{A^2}$ sehr klein. Die Wurzel kann durch

$$1 + \frac{B}{2A^2}$$

ersetzt werden. Ferner wird

$$\frac{A}{2ev} \sim \frac{1}{2e}.$$

---

1) Ist $\frac{B}{A^2}$ sehr klein, so ergibt sich p aus $p_1 = -\frac{A}{ev}$, $p_2 = \frac{B}{4eAv}$ genügend genau.

Die beiden Drucke haben also die Werte

$$-\frac{1}{e} \quad \text{und} \quad +\frac{B}{4eA^2} \sim \frac{RT}{v},$$

und zwar den zweiten, wenn die Wurzel mit dem Minuszeichen eingesetzt wird.

Dass bei negativem A das Pluszeichen zu wählen ist, hängt damit zusammen, dass bei Anwendung der Lösung der quadratischen Gleichung in der für die Rechnung bequemen Form (14) ein Faktor herausgehoben ist. Die ursprüngliche Form der Lösung ist

$$p = -\frac{A}{2ev} \pm \sqrt{\frac{A^2}{4e^2v^2} + \frac{B}{4e^2v^2}}. \tag{16}$$

Einen der beiden Kurvenzüge erhält man, wenn man in dieser Formel der Wurzel ein bestimmtes Zeichen beilegt. Wählt man das Pluszeichen und bezeichnet den Absolutwert von A mit $\bar{A}$, so hat man bei positivem A

$$p = -\frac{\bar{A}}{2ev} + \sqrt{\frac{(A^2+B)}{4e^2v^2}} = -\bar{A}\left(\frac{1-\sqrt{1+\frac{B}{A^2}}}{2ev}\right)$$

$$= -A\left(\frac{1-\sqrt{1+\frac{B}{A^2}}}{2ev}\right),$$

dagegen bei negativem A $(A = -\bar{A})$

$$p = +\frac{\bar{A}}{2ev} + \sqrt{\frac{(A^2+B)}{4e^2v^2}} = +\bar{A}\left(\frac{1+\sqrt{1+\frac{B}{A^2}}}{2ev}\right)$$

$$= -A\left(\frac{1+\sqrt{1+\frac{B}{A^2}}}{2ev}\right).$$

Bei der Besprechung des Kurvenverlaufs an der Hand der Gleichung (4) müssen beide Kurvenzüge berücksichtigt werden, da die Gleichung beide enthält. Sie sind in Fig. 2 dargestellt. Beide Kurven sind bei $v = 0$ unstetig. Für $v = \pm\delta$ wird

$$\frac{B}{A^2} = -\frac{4bT^2\delta^2}{ec}, \quad -\frac{A}{2ev} = \pm\frac{c}{2T^2\delta^3},$$

daher bei beiden Kurven $p = \pm\infty$. Dagegen bewirkt

$$v = \frac{b}{1+ep}$$

keine Unstetigkeit, wie man bei flüchtiger Betrachtung der Gleichung (3) erwarten könnte.

Führt man in die Bedingung $v(1+ep)=b$ den Wert von p aus Gleichung (14) ein, so erhält man nach gehörigem Ordnen $RT=\frac{a}{Tv}$. Damit geht Gleichung (3) über in

$$p=\left(RT-\frac{a}{Tv}\right)\frac{1}{v-\frac{b}{1+ep}}+\frac{c}{T^2v^3}=\frac{0}{0}+\frac{c}{T^2v^3}.$$

Dass dieser in unbestimmter Form erscheinende Ausdruck endlich ist, sieht man, wenn man in Gleichung (14) $v=\frac{a}{RT^2}$ einführt. Man erhält

$$p=-\frac{a^3-a^2bRT^2-ceR^3T^4}{2a^3e}\left(1\pm\sqrt{1+\frac{4a^2ceR^3T^4(a-bRT^2)}{(a^3-a^2bRT^2-ceR^3T^4)^2}}\right).$$

Eine Unstetigkeit, die bei Gleichung (1) nicht vorkommt, wird dadurch hervorgerufen, dass p die Lösung einer quadratischen Gleichung ist. Denn es kann der Fall vorkommen, dass p imaginär ist. Hierzu ist erforderlich, dass B negativ und $-B>A^2$ ist. Negatives B erfordert bei positivem v

$$\frac{a}{Tv}+\frac{bc}{T^2v^3}>RT+\frac{c}{T^2v^2}.$$

Diese Bedingung kann jedenfalls nicht bei sehr grossem T oder v erfüllt werden. Die zweite Bedingung kann nicht bei sehr kleinem T oder v erfüllt werden, da sie dann in

$$-4v^2(v-b)>\frac{ce}{T^2}$$

übergeht. Die Unstetigkeit kann also bei positivem v nur bei mittleren T- und v-Werten auftreten; man erhält im positiven p,v-Feld eine imaginäre Insel. Diese Unstetigkeit betrifft beide Kurven in gleicher Weise. Die Grenzen dieser Unstetigkeit sind durch $-B=A^2$ gegeben. Dann wird für beide Kurven

$$p=-\frac{A}{2ev}. \tag{17}$$

Die beiden Kurven $p=f(v)$ schneiden sich also an den Grenzen der Unstetigkeiten. Das v dieser Grenzen wird bestimmt durch eine Gleichung sechsten Grades

$$\left.\begin{aligned}&v^6+2(eRT-b)v^5+\left[(eRT+b)^2-\frac{2ae}{T}\right]v^4\\&+\frac{2e}{T}\left[\frac{c}{T}-a(eRT+b)\right]v^3+\frac{e}{T^2}[ea^2+2c(eRT-b)]v^2\\&-\frac{2ace^2}{T^3}v+\frac{c^2e^2}{T^4}=0.\end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Im Gebiet der imaginären Druckwerte befindet man sich, wenn das Polynom negativ ist. Für ein gegebenes T sind im ganzen drei Bereiche von imaginären p-Werten denkbar. Doch dürfte in den Bereich der positiven v nur eine Unstetigkeit fallen. Ihre beiläufige Lage findet man vielleicht bequemer als mit Gleichung (18) auf Grund der Erwägung, dass in der Gegend der Unstetigkeit A sehr klein sein muss. Sie muss also in der Gegend jenes v-Wertes liegen, der A gleich Null macht. Die Bedingung hierfür ist

$$v^3 - (b + eRT)v^2 + \frac{ae}{T}v - \frac{ce}{T^2} = 0. \tag{19}$$

Der Fall $A = 0$ gibt nicht zu einer Unstetigkeit Veranlassung, wenn nicht gleichzeitig B negativ ist. Es wird dann $p = \pm \frac{\sqrt{B}}{2ev}$ [oder mit Rücksicht auf $A = 0$

$$p = \pm \frac{1}{ev}\sqrt{v\left(v - b - \frac{bce}{T^2 v^3}\right)}. \tag{20}$$

Den beiden Kurven entsprechen in diesem Fall Drucke von gleichem Absolutwert, aber entgegengesetztem Zeichen. Der positive Druckwert liegt auf der Kurve, welche die Tatsachen darstellen soll.

Zur Erläuterung des in Fig. 2 dargestellten Kurvenverlaufs sei noch folgendes bemerkt. Für $v = -\infty$ gibt das Pluszeichen der Wurzel in Gleichung (14) den Druck $-\frac{1}{e}$ (Kurve JK), das Minus-

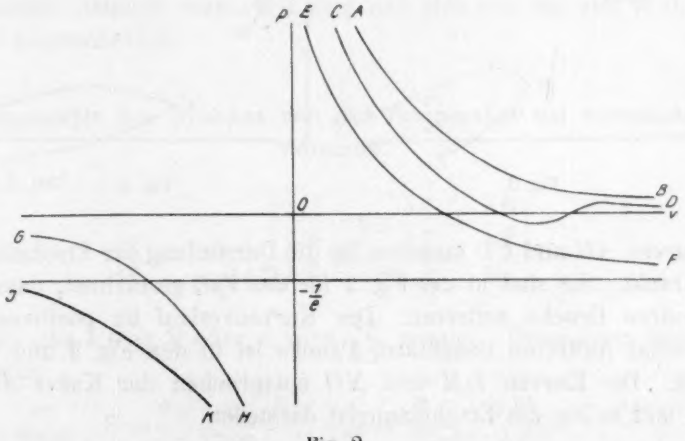


Fig. 2.

zeichen Null (Kurve GH). Der Nullwert wird von der negativen Seite erreicht, da die Wurzel für grosse v annähernd $1 + 2e\frac{RT}{v}$, daher $p \sim \frac{RT}{v}$ (mit negativem v) ist. Für sehr kleine negative v nähern sich die Drucke beider Kurven $-\infty$, da die Klammer in Gleichung (14) in

beiden Fällen positiv und $\frac{A}{v} \sim -\frac{ce}{T^2 v^3}$, also wegen des negativen v ebenfalls positiv ist. Zwischen den v-Werten $-\infty$ und 0 können nur negative Druckwerte liegen, da B immer negativ, daher die Wurzel kleiner als Eins, die Klammer in Gleichung (14) jedenfalls positiv, A und v negativ sind. In der Regel fällt der Druck (abgesehen von etwaigem Imaginärwerden) von $v = -\infty$ bis $v = 0$ fortwährend ab. Doch lasse ich die Frage offen, ob Maxima und Minima auftreten können.

Für positive v beginnen beide Kurven bei unendlich kleinem positivem v mit $p = +\infty$. Für $v = +\infty$ erreicht die eine Kurve (AB oder CD) den Endwert $p = 0$, die andere (EF) $p = -\frac{1}{e}$. Für sehr grosse T ist $\frac{\partial p}{\partial v}$ immer negativ, so dass kein Maximum oder Minimum auftritt. Bei kleinem T sind dagegen Maxima undMinima möglich. Nur

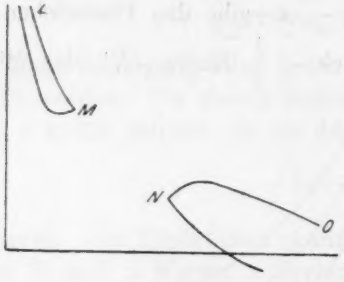


Fig. 3.

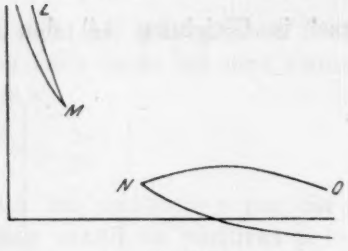


Fig. 4.

die Kurven AB und CD kommen für die Darstellung der Erscheinungen in Betracht. Sie sind in der Fig. 2 für den Fall gezeichnet, dass keine imaginären Drucke auftreten. Der Kurvenverlauf im positiven p, v-Feld beim Auftreten imaginärer Drucke ist in den Fig. 3 und 4 dargestellt. Die Kurven LM und NO entsprechen der Kurve AB der Fig. 2 und sollen die Erscheinungen darstellen.

Kritischer Punkt.

Die Bedingung, dass beim kritischen Punkt zu einem p drei gleiche v gehören, liefert vier Gleichungen, welche φ_0, das zugehörige Volumen auf der Kurve $EF(v')$, π_0, τ_0, R, a, b, c, e enthalten. Durch Elimination von v' und π_0 kommt man auf folgende Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} &2(3cR\tau_0 - a^2)\tau_0^2\varphi_0^3 + a[e(3cR\tau_0 - a^2) - 9bc]\tau_0\varphi_0 \\ &\quad + 9bc^2 - ce(3cR\tau_0 - a^2) = 0. \end{aligned}\right\} \quad (21)$$

$$\varphi_0 = -\frac{6ac}{\tau_0(a^2 - 12cR\tau_0)}\left(1 \pm \frac{1}{2a}\sqrt{5a^2 - 12cR\tau_0}\right). \quad (22)$$

Man kann diese Gleichungen durch Probieren auflösen, indem man zu passend gewählten τ_0-Werten mit Gleichung (22) die φ_0 rechnet und diese φ_0-Werte in Gleichung (21) einsetzt. Man kann so zwei τ_0-Werte finden, zwischen denen das Polynom von Gleichung (21) das Zeichen wechselt, und zwischen denen daher eine Lösung liegen muss.

Der kritische Druck ergibt sich dann aus

$$\pi_0 = \frac{a\tau_0\varphi_0 - c}{2\tau_0^2\varphi_0^3}. \quad (23)$$

In Gleichung (22) galt bei den von mir gerechneten Fällen das Pluszeichen. Ob dies allgemein zutrifft, habe ich nicht untersucht.

Aus den kritischen Daten allein können die Konstanten a, b, c, e nicht berechnet werden, weil sich durch Elimination von v' die Zahl der Gleichungen auf drei vermindert. Die Formeln, welche die Konstanten als Funktionen der kritischen Konstanten darstellen, müssen naturgemäss ziemlich verwickelt sein und sich von den von Wohl benutzten unterscheiden.

Abhängigkeit des Druckes von der Temperatur bei konstantem Volumen.

Man hat

$$\frac{\partial p}{\partial T} = -\frac{1}{2ev}\left[\frac{\partial A}{\partial T} \pm \frac{2A\frac{\partial A}{\partial T} + \frac{\partial B}{\partial T}}{2\sqrt{A^2 + B}}\right]. \quad (24)$$

Für sehr kleine T oder v wird $\frac{\partial p}{\partial T}$ negativ. Denn dann ist näherungsweise

$$A = -\frac{ce}{T^2v^2}, \quad B = \frac{4cev(v-b)}{T^2v^3}, \quad \frac{\partial A}{\partial T} = \frac{2ce}{T^3v^2}, \quad \frac{\partial B}{\partial T} = -\frac{8cev(v-b)}{T^3v^3}.$$

Im Bruch kann $\frac{\partial B}{\partial T}$ neben $A\frac{\partial A}{\partial T}$ vernachlässigt werden, weil ersteres T^{-3}, letzteres T^{-5} enthält. Man hat daher

$$\frac{\partial p}{\partial T} = -\frac{1}{2ev}\cdot\frac{\partial A}{\partial T}\left(1 \pm \frac{A}{\sqrt{A^2 + B}}\right).$$

Die Klammer ist, da A negativ ist, jedenfalls positiv, wenn das Minuszeichen gilt, aber auch beim Pluszeichen für $v > b$, also positive B. $\frac{\partial A}{\partial T}$ ist positiv. Wie bei Gleichung (1) lässt sich auch bei Gleichung (3) für jedes $v > b$ ein T-Wert angeben, unterhalb dessen der Druck mit steigender Temperatur abnimmt.

Physikalische Bedeutung der Kurvenzüge.

Gegenüber Gleichung (1) weist Gleichung (3) manche Verbesserung auf. Weggefallen ist die ausgezeichnete Isotherme EFL und die Folgerung, dass die Flüssigkeiten bei hohem Druck leichter zusammendrückbar werden müssen. Dagegen folgt auch aus Gleichung (3), dass unter Umständen bei konstantem Volumen der Druck mit steigender Temperatur abnehmen kann. Die Einschränkung des Existenzgebietes des fluiden Zustandes hat eine Änderung erfahren, indem sie jetzt durch das Auftreten imaginärer Druckwerte bedingt ist. Mindestens bei manchen der Wirklichkeit entnommenen Konstantenwerten liegt das imaginäre Gebiet oberhalb der kritischen Isotherme; es würde also in diesem Bereich eine Unterbrechung des Existenzgebietes des fluiden Zustandes eintreten müssen, was den Beobachtungen widerspricht. Eine Verschlechterung der Formel (3) gegen (1) muss wohl auch darin erblickt werden, dass nach letzterer das Volumen bei sehr grossem Druck sich b nähert, nach ersterer dagegen dem Wert Null.

Es ist somit nicht wahrscheinlich, dass die Formel (3) theoretische Bedeutung haben kann. Insbesondere bedarf wie bei Gleichung (1) die Formulierung des Temperatureinflusses einer Abänderung. Aber auch der Druckeinfluss wird so einzuführen sein, dass nicht für positive, das denkbare Mindestvolum überschreitende v-Werte imaginäre Druckwerte herauskommen.

Die Zahlenrechnung von Wohl mit veränderlichem b.

Während Wohl bei den Rechnungen mit konstanter Volumkorrektion die Gleichung (1) richtig angewendet und nur durch eine Zusatzbedingung eingeschränkt hat, hat er nach Einführung der Veränderlichkeit der Volumkorrektion eigentlich überhaupt nicht nach der von ihm gegebenen Gleichung (3) gerechnet. Er ging nämlich in folgender Weise vor. Er berechnete aus den kritischen Konstanten a, b, c unter Zugrundelegung der Gleichung (1) und seiner Zusatzhypothese. Diese Konstanten verwendete er auch bei Rechnungen nach

Gleichung (3) und wälte dann e so, dass möglichst gute zahlenmässige Übereinstimmung herauskam. Es ist aber klar, dass die so bestimmten Konstanten nicht die zu Gleichung (3) gehörigen sein werden. Dies zeigt sich sofort, wenn man die Wohlschen Ausdrücke, welche die Konstanten als Funktionen der kritischen Konstanten und von R darstellen, in Gleichung (21) einsetzt, welche bei der Zustandsgleichung (3) den kritischen Punkt bestimmt. Diese wird dadurch algebraisch unrichtig. Es heben sich auf der linken Seite zwar die von e freien Glieder heraus, aber nicht die mit e behafteten.

Der allgemeine Charakter der Isothermen nach Gleichung (3) wird durch Verwendung der nach Wohl gewählten Konstanten nicht verändert, daher auch die Bedenken gegen diese Zustandsgleichung nicht beseitigt. Es ist daher nicht verwunderlich, dass Wohl in dem einzigen Fall, wo er die Prüfung seiner Rechnungsweise auch auf hohe Drucke ausgedehnt hat, nämlich beim Kohlendioxyd, keine gute Übereinstimmung gefunden hat, und insbesondere die Isothermen in der Nähe des kritischen Punkts nicht darzustellen vermag.

Zahlenbeispiel zu Gleichung (3).

Der Rechnung habe ich die Konstantenwerte zugrunde gelegt, welche sich nach der Wohlschen Rechenweise für Kohlendioxyd ergeben. Für Atmosphäre als Druckeinheit, Volum bei 0° C. und 1 Atm. als Volumeinheit findet man $b = 0{\cdot}001017$ (Wohl schreibt 0·001015), $a = 2{\cdot}205$, $c = 1{\cdot}818$, $R = \frac{1}{273{\cdot}09}$. Die von Wohl angegebenen Zahlen für a und c enthalten noch den Temperaturfaktor. e wurde aus dem von Wohl angegebenen Wert $\varepsilon = 0{\cdot}19$ umgerechnet. Es ergab sich $e = 0{\cdot}0006507$. Wenn auch bei Kohlendioxyd nach Gleichung (3) die Konstanten etwas anders zu wählen wären, so sind die hier benutzten Werte doch jedenfalls Werte, die bei wirklichen Gasen vorkommen können. Wenn daher diese Werte zu Ergebnissen führen, welche die Formel (3) als unbrauchbar erscheinen lassen, so kann nicht der Einwand erhoben werden, dass solche Ergebnisse nur bei Konstantenwerten auftreten, die in der Natur nicht vorkommen. Dies gilt insbesondere von den imaginären p-Werten; die negativen $\frac{\partial p}{\partial T}$ müssen ja bei beliebigen Konstantenwerten auftreten.

Zunächst wurden die kritischen Daten nach den Gleichungen (21 bis 23) berechnet. Es ergab sich $\tau_0 = 293$ statt 304, $\pi_0 = 62$ statt 73, $\varphi_0 = 0{\cdot}00537$. Obwohl also die Konstanten aus den experimentellen

kritischen Daten berechnet sind, geben sie diese doch nicht richtig wieder, was ja nach den früheren Darlegungen zu erwarten ist.

Ferner habe ich einige Isothermen berechnet. Die Indizes der p geben die absoluten Temperaturen der betreffenden Isothermen an.

v	0·001	0·003	0·005	0·007	0·008	0·009	0·01	0·02	0·03	0·04	0·07	1	10
p_{200}	35 000	322	—	**—8·6**	—	—	4·25	—	**14·3**	—	8·4	0·72	—
p_{240}	23 000	101	—	**19·8**	—	25·5	**27·1**	26·0	—	17·2	10·9	0·87	0·088
p_{245}	—	91·8	**16·8**	23·6	—	28·7	**30·0**	27·3	—	17·7	—	—	—
p_{290}	14 400	75·4	**58·95**	**58·99**	58·15	—	55·1	—	—	—	—	1·06	0·106
p_{300}	—	85·3	69·5[1]	67·05	65·1	—	—	—	—	—	—	—	—

Die Drucke in der Nähe der Maxima und Minima sind fett gedruckt.

Die Zahlen zeigen zunächst, dass der kritische Punkt bei den angenommenen Konstantenwerten wirklich bei ungefähr 293° liegt. Bei 290° zeigen sich noch je ein ganz flaches Maximum und Minimum. Bei 300° sind sie verschwunden; wohl aber zeigt sich bei Volumen zwischen 0·004 und 0·008 die für die Gegend des kritischen Punktes charakteristische geringe Änderung des Drucks bei beträchtlichen Volumänderungen. Die Isothermen tieferer Temperaturen zeigen je ein Maximum und Minimum; bei $T = 200°$ entspricht dem Minimum schon ein negativer Druck. Bei den kleinsten Volumen (0·001 und 0·003) zeigt sich die Erscheinung, dass der Druck mit steigender Temperatur abnimmt; beim Volum 0·003 zeigt sich bei ungefähr $T = 290°$ ein Druckminimum. Die Druckabnahme mit steigender Temperatur liegt im Gebiet der Flüssigkeit, und zwar (wenigstens für $v = 0·003$) in einem Gebiet, welches bei Kohlendioxyd experimentell durchforscht ist; es ist nichts derartiges beobachtet worden. Zahlenvergleiche zwischen dieser Berechnung und den Beobachtungen an Kohlendioxyd haben keinen Zweck, da, wie schon gesagt, die Konstanten bei Anwendung der Gleichung (3) anders gewählt werden müssten.

Auf der Isotherme 30° C. treten bei den hier benutzten Konstantenwerten imaginäre Drucke auf. Den von mir berechneten Zahlen sind die von Wohl berechneten beigefügt.

Die kleinen Abweichungen in den benutzten Konstantenwerten bewirken an den beiden Enden der Tabelle keinen wesentlichen Unter-

[1]) Für $v = 0·006$, $p = 68·4$; für $v = 0·004$, $p = 71·7$

schied zwischen den beiden Berechnungen, wohl aber in der Mitte. Das rührt daher, dass in der Gegend von $v = 0.0022$ die Volume liegen, für die A und B Null werden; in diesem Bereich beeinflussen schon kleine Änderungen der Konstanten das Ergebnis stark.

v 0·0	0175	0188	021 bis 0219	02195	022	02205	023	024	0292	113	2158
p Wegscheider	1016	499	imaginär	36·2	55·2	64·8	99·0	104·5	90·4	58·4	39·2
p Wohl . . .	1022	600	—	—	195	—	—	—	96·2	59·5	39·7

Das imaginäre Gebiet liegt in einer Gegend, die bei Kohlendioxyd gut untersucht ist. Da ausserdem jener Teil der Isotherme, auf dem der Druck mit steigendem Volum wächst, als nicht existenzfähig zu betrachten ist, würden Volume zwischen 0·0024 und 0·0021 nicht existenzfähig sein. Eine derartige Unstetigkeit oberhalb des kritischen Punkts ist aber nicht bekannt geworden.

Wohl hat eigentlich mindestens zum Teil mit anderen als den von ihm angegebenen Konstanten gerechnet. Denn in der Formel auf S. 22 setzt er statt der aus seinen Ansätzen folgenden theoretischen Zahl 4, 4·1, ohne dies zu begründen. Ferner ist dort $\varepsilon = 0.193$. Diese Ansätze sind identisch mit der Einsetzung von $b = 0.00099$ und $e = 0.00064484$ in Gleichung (3). Auch diese Zahlen geben kritische Konstanten, die von den gefundenen stark abweichen ($\tau_0 \sim 287$, $\varphi_0 \sim 0.006$, $\pi_0 \sim 56$ [± 3]). Es ist daher begreiflich, dass Wohl bei der Berechnung der Isotherme 30° C. gerade in der Gegend des kritischen Punktes grobe Abweichungen von den Beobachtungen feststellen musste[1]). Er hat eben eine Isotherme berechnet, die 16° über der kritischen Temperatur liegt. Eine solche Isotherme zeigt die Anomalien kaum mehr, welche in der Nähe des kritischen Punktes auftreten und von der Gleichung van der Waals gut dargestellt werden.

Es sei noch bemerkt, dass die Wohlschen Konstantenwerte von S. 22 auf der Isotherme 30° C. kein imaginäres Gebiet zu geben scheinen. Aber beispielsweise bei $T = 330°$ geben sie für Volume zwischen 0·0019 und 0·0020 imaginäre Drucke.

[1]) Wohl glaubt diese Abweichung dadurch erklären zu können, dass in diesen Fällen Flüssigkeit und Dampf da waren. Das trifft aber nicht zu; denn die Volume 0·00292 und 0·00255, bei denen die grossen Abweichungen auftreten, liegen im Gebiet der homogenen Flüssigkeit.

Zusammenfassung.

Die Zustandsgleichung von Wohl führt zu kaum annehmbaren Folgerungen (u. a. im flüssigen Zustand unter experimentell erreichbaren Bedingungen Abnahme des Drucks mit steigender Temperatur bei konstantem Volum, Grenzen der Existenz des fluiden Zustandes oder Unstetigkeiten in demselben). Daher kann ihr keine theoretische Bedeutung zugesprochen werden. Der kritische Punkt ist bei Zustandsgleichungen, welche Isothermen von der van der Waalschen Form geben, immer durch das Zusammenfallen von drei Wurzeln der Gleichung $v = f(p, T)$ bestimmt. Das Gleichsetzen von vier Wurzeln bedeutet die Einführung einer Beziehung zwischen den Konstanten; das Gleichsetzen von zwei Wurzeln liefert Bedingungen, welche ausser dem kritischen Punkt auch die Maxima und Minima umfassen.

Wien, I. chemisches Laboratorium der Universität.

Nachschrift.

Nach Absendung des Manuskriptes sind mir von der Redaktion dieser Zeitschrift die Bürstenabzüge von drei weiteren eben im Druck befindlichen Abhandlungen des Herrn Prof. A. Wohl über die Zustandsgleichung mit seiner Zustimmung zugesendet worden. In diesen Abhandlungen steht Wohl ungefähr auf folgendem Standpunkt. Die Gleichung (1) (Bezeichnung meiner Abhandlung) gilt im allgemeinen für Volume, die grösser sind als das kritische (S. 240) und für Drucke kleiner als der kritische (S. 213). Jedoch sind die Temperaturfunktionen von der Natur des Stoffes abhängig (S. 228). Für eine mittlere Zustandsgleichung („Hauptzustandsgleichung“) wird das Anziehungsglied $\frac{a}{Tv\,(v-b)}$ beibehalten, dagegen dem Abstossungsglied die Form $\frac{c}{v^3 T^{1/2}}$ gegeben.

Die Bedenken, welche ich gegen die Gleichung (1) (mit konstantem b) geltend gemacht habe, werden hierdurch nicht beseitigt. Jede Zustandsgleichung

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{T^{\alpha} v\,(v-b)} + \frac{c}{T^{\beta} v^3}$$

mit konstantem α und β gibt eine Isotherme von der Form *EFL* der Fig. 1, und zwar für $T^{\alpha+1} = \frac{a}{bR}$. Dann wird $p = \frac{RT}{v} + \frac{c}{T^{\beta} v^3}$. Ebenso beginnen die Isothermen für $T^{\alpha+1} < \frac{a}{Rb}$ bei $v = b + \delta$ mit $p = -\infty$. Es bleibt also die Grenze des fluiden Zustands und bei der Wohlschen Bedingung für den kritischen Punkt der zuerst von Kuenen[1]) erhobene Einwand, dass der fluide Zustand auf der kritischen Isotherme bei Drucken oberhalb des kritischen unbeständig werden müsste. Die schematische Fig. 1 gilt also auch für die jetzt besprochene allgemeinere Form der Zustandsgleichung[2]).

Für $\beta > \alpha$ und positive β bleibt auch bestehen, dass es für jedes v eine Temperatur geben muss, unterhalb deren der Druck mit steigender Temperatur abnimmt. Denn man hat

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{R}{v-b} + \frac{\alpha a}{T^{\alpha+1} v (v-b)} - \frac{\beta c}{T^{\beta+1} v^3}.$$

Dieser Ausdruck wird für sehr kleine T jedenfalls negativ.

Für kleine Volume nimmt Wohl keinen ganz einheitlichen Standpunkt ein. Einerseits wird für Flüssigkeitsvolume im Abstossungsglied der ersten Zustandsgleichung T^2 beibehalten (S. 221, 223). Anderseits wird für Volume unter $\frac{v_k}{2}$ eine Zustandsgleichung von ganz anderer Form aufgestellt und eine, wenn auch nur qualitative, Anwendung der Hauptzustandsgleichung auf Volume unter v_k ausdrücklich abgelehnt (S. 207). Durch diese Einschränkungen der Hauptzustandsgleichung ist völlig klargestellt, dass sie nicht an die Stelle der van der Waals schen treten kann. Letztere erklärt auf Grund einfacher theoretischer Annahmen den Gas- und Flüssigkeitszustand und ihre Beziehungen, stellt aber die Verhältnisse nur qualitativ, aber nicht quantitativ richtig dar. Die Wohl sche Gleichung aber erhebt nunmehr überhaupt nicht mehr den Anspruch, den Gas- und Flüssigkeitszustand zu umfassen. Sie ist vielmehr eine empirisch (durch Anpassung an die Versuchsergebnisse) gewonnene Gleichung, deren Zweck nur in einer möglichst genauen Darstellung der Beobachtungen in einem beschränkten, wenn auch recht ausgedehnten Gebiet erblickt werden kann. Man kann insbesondere nicht sagen, dass ihr Geltungsbereich mit dem des Korre-

[1]) Eigenschaften der Gase, Leipzig 1919, S. 379, Anm. 5.

[2]) Die Kurvenzeichnung bei Jellinek, Lehrb. d. physik. Chemie II, 130, entspricht nicht der Wohl schen Zustandsgleichung.

spondenzgesetzes zusammenfalle. Denn letzteres ist mit nicht unerheblicher Genauigkeit auch auf das Gebiet der nicht assoziierten Flüssigkeiten von mittlerem Molekelgewicht anwendbar, wie die Arbeiten von Amagat, Raveau, Young und anderen gezeigt haben.

Die Gleichung (3) hat Wohl nunmehr fallen gelassen (S. 240). Nur insofern wird sie noch benutzt, als die auf dieser Grundlage berechnete Isotherme des Kohlendioxyds bei 30° in dem Gebiet der kleinen Drucke (bis zum kritischen) durch Verbesserung des Wertes von R abgeändert wird. Die starken Unstimmigkeiten, welche bei etwas höheren Drucken auftreten und, wie gezeigt, darauf beruhen, dass die berechnete Kurve nicht einer Temperatur in der Nähe der kritischen, sondern einer wesentlich höheren entspricht, werden dadurch nicht beseitigt.

Über den Verdampfungskoeffizienten und seine Beziehung zur Ostwaldschen Stufenregel.

Von

M. Volmer und J. Estermann.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 24. 10. 21.)

Auf Grund der kinetischen Gastheorie lässt sich unter der Voraussetzung, dass kein Molekül, das die verdampfende Oberfläche verlassen hat, wieder zu ihr zurückkehrt, für die maximale Verdampfungsgeschwindigkeit eines Stoffes der folgende Ausdruck gewinnen:

$$G_{\max} = \frac{1}{4} n \cdot m \cdot \Omega = \frac{1}{\sqrt{2\pi R}} \cdot \sqrt{\frac{M}{T}} \cdot p. \qquad (1)$$

Hier bedeuten n die Zahl der Moleküle im ccm, m und Ω Masse und mittlere Geschwindigkeit einer Molekel, M, T, R Molargewicht, absolute Temperatur und Gaskonstante und p den Dampfdruck in Dyn/qcm. G wird gemessen in g/sek und qcm Oberfläche.

Bei der Ableitung obiger Gleichung[1]) wird ferner die Annahme gemacht, dass jede Dampfmolekel beim Auftreffen auf die kondensierte Phase ihren Aggregatzustand ändert. Nimmt man dagegen an, dass nur ein Bruchteil α der auftreffenden Moleküle diese Bedingung erfüllt, so geht die Gleichung (1) über in

$$G = \alpha \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi R}} \cdot \sqrt{\frac{M}{T}} \cdot p, \qquad (2)$$

wo G jetzt die tatsächliche Verdampfungsgeschwindigkeit bedeutet, und $\alpha \leqq 1$ ist.

---

[1]) J. Langmuir, Physik. Zeitschr. **14**, 1273 (1913).

Da die bisherigen Untersuchungen[1]) über den Wert dieser Grösse α, die als Verdampfungskoeffizient bezeichnet wird, keine eindeutigen Resultate ergeben haben, so sollte diese Grösse nochmals in einem grösseren Temperaturbereich unter möglichster Vermeidung der bei den früheren Untersuchungen zutage getretenen Fehlerquellen bestimmt werden. Als geeignetstes Untersuchungsmaterial kommt Quecksilber in Frage. Man erhält α durch Vergleich der beobachteten Verdampfungsgeschwindigkeit mit der nach Gleichung (1) berechneten.

Zwischen $+59°$ und $0°$[2]) wurde die Verdampfungsgeschwindigkeit in der Weise bestimmt, dass in einem hochgradig luftleer gemachten Glasgefäss ein Quecksilbertropfen gegenüber einer mit flüssiger Luft gekühlten Wand verdampft wurde. Aus der Abnahme des Durchmessers, die mit Hilfe eines Mikroskops mit Okularmikrometer gemessen wurde, liess sich die Verdampfungsgeschwindigkeit berechnen.

Im Temperaturbereich von $-9°$ bis $-64°$ wurden die verdampften Quecksilbermengen an einer Glaswand kondensiert und die Dicke dieser Schicht durch ihre elektrische Leitfähigkeit gemessen.

Tabelle 1.

	Temperatur in Grad	Mittelwert für α		Zahl der Beobachtungen	Methode
flüssig	+59	1·04	1	5	Verdampfung
	+49	0·94		4	„
	+40	0·94		5	„
	+30	1·01		6	„
	+22	0·99		9	„
	0	1·06		4	„
	− 9	0·98		5	„
	−14	0·99		5	„
	−20	1·045		7	„
	−29	1·005		6	„
	−30	1·00		3	„
	−37	0·99		5	„
fest	−41·5	0·94	0·82 − 0·94	5	„
	−45	0·93		1	„
	−55	0·82		3	„
	−64	0·85		2	„
	−63	0·92*		5	Kondensation
	−95	0·93*		1	„

[1]) M. Knudsen, Ann. d. Physik. **47**, 697 (1915); **50**, 472 (1916); K. Bennewitz, Ann. d. Physik **59**. 193 (1919); R. Marcelin, Compt. rend. **158**, 1419, 1674 (1914).

[2]) Vgl. Volmer und Estermann, Zeitschr. f. Physik **7**, 1 (1921).

* Diese Zahlen unterscheiden sich von den a. a. O. mitgeteilten dadurch, dass die durch die Versuchsbedingungen erforderliche Korrektur von -1% hier angebracht worden ist.

Die Gleichung (1) gilt auch für den Abscheidungsvorgang. Man kann daher α auch durch Vergleich der tatsächlich abgeschiedenen Menge mit der maximal kondensierbaren erhalten. Die Möglichkeit der Bestimmung der letzteren ergibt sich aus der von Knudsen[1]) aufgefundenen Tatsache, nach welcher eine auf tiefere Temperaturen als $-140°$ abgekühlte Wand sämtliche auftreffenden Quecksilberdampfmoleküle festhält. Nach dieser Methode wurde α für $-63°$ und $-95°$ bestimmt.

Die Ergebnisse dieser drei Methoden sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Es ergibt sich, dass für die flüssige Phase unabhängig von der Temperatur α den Wert 1 annimmt, während es bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes ($-39°$) deutlich etwas kleiner ist.

Da die zur Berechnung der maximalen Verdampfungsgeschwindigkeit nötigen Dampfdruckdaten für andere Stoffe nicht genügend bekannt oder berechenbar sind, waren bei anderen Stoffen nur relative Messungen der Verdampfungsgeschwindigkeit für die feste und flüssige Phase ausführbar. Es kamen daher für die Untersuchung zunächst nur solche Stoffe in Betracht, die bei der gleichen Temperatur in beiden Phasen existenzfähig sind, wie Phosphor, Schwefel und Benzophenon. Die Untersuchung geschah in der Weise, dass in einem hochevakuierten Röhrchen ein Beschlag von kleinen Tröpfchen erzeugt wurde; nach einiger Zeit kristallisiert ein Teil derselben, und man kann durch Kühlen der Gegenwand mit flüssiger Luft die festen und flüssigen Beschläge verdampfen lassen und die Verdampfungszeiten messen. Fehler, die von verschiedener Dicke der festen und flüssigen Beschläge herrühren könnten, werden durch Häufung der Beobachtung kompensiert. Um aus dem Verhältnis der Verdampfungszeiten das der α-Werte zu ermitteln, hat man nun noch durch das Verhältnis der Dampfdrucke zu dividieren. Nahe am Schmelzpunkt kann die Korrektur unterbleiben; in einiger Entfernung davon wurde das Dampfdruckverhältnis in Ermangelung genauerer Unterlagen mit Hilfe der von Nernst angegebenen Näherungsgleichungen aus Schmelzwärme und Schmelztemperatur ermittelt. Es ist noch zu berücksichtigen, dass die Oberfläche der flüssigen Phase bei gleicher Substanzmenge kleiner ist als die der festen Phase, deren Oberfläche sich beim Verdampfen aufrauht. Die α-Werte eines rauhen Körpers sind grösser als die eines glatten, und nähern sich bei tiefer Zerklüftung der Oberfläche dem Wert 1, da man jede grössere Vertiefung nahezu als Hohlraum ansehen kann.

[1]) Ann. d. Physik **50**, 472 (1916).

Die Resultate für Benzophenon sind in Tabelle 2 wiedergegeben[1]).

Tabelle 2.

Temperatur in Grad	Verhältnis d. Verdampfungszeiten	$\frac{p \text{ flüssig}}{p \text{ fest}}$	$\frac{\alpha \text{ flüssig}}{\alpha \text{ fest}}$
0–1	9·3	2·83	3·3
20	8·4	1·74	4·8
30	7	1·40	5
38–40	4·1	1·10	3·7

Man sieht also, dass das Verhältnis jedenfalls nicht stark temperaturabhängig ist, und dass für Benzophenon etwa $\alpha = 0{\cdot}25$ ist.

Mit Schwefel wurden Versuche bei 78°, mit Phosphor solche zwischen 10° und 30° in derselben Weise ausgeführt und ergaben für Schwefel als Verhältnis der α-Werte 0·3—0·4, für Phosphor 0·4—0·5. Das Verhältnis der Dampfdrucke der beiden Phasen ist bei diesen Temperaturen infolge der kleinen Schmelzwärme nahezu gleich 1, so dass ein Fehler, der bei der näherungsweisen Berechnung der Dampfdrucke begangen wird, nicht merkbar werden kann. Auch beim Benzophenon würde ein möglicher Fehler von 20—30% das Resultat nicht merklich beeinflussen.

In Tabelle 3 sind die bisher bekannten α-Werte für feste Stoffe im Verhältnis zu denen der Schmelzen wiedergegeben.

Tabelle 3.

Stoff	*Hg*	*Cd*	*Zn*	*P*	*S*	Benzophenon
$\frac{\alpha \text{ fest}}{\alpha \text{ flüssig}}$	0·85–0·94	ca. 0·8–1	ca. 0·8–1	0·4–0·5	0·3–0·4	etwa 0·25

Es ergibt sich also das Resultat, dass das Verhältnis $\frac{\alpha \text{ fest}}{\alpha \text{ flüssig}}$ von Stoff zu Stoff sich ändert und bei manchen Stoffen ein kleiner Bruchteil von 1 sein kann. Dabei ist noch zu beachten, dass die angegebenen Zahlen infolge der Rauhigkeit der festen Oberflächen Maximalwerte sind.

Nun ist bekannt, dass manche Dämpfe, z. B. Schwefel, Phosphor sich auch unterhalb des Schmelzpunktes stets als Flüssigkeit nieder-

[1]) Die einzelnen Messungsreihen sind niedergelegt in der Dissertation von J. Estermann, Hamburg (1921).

schlagen. Man kann z. B. festen Schwefel unterhalb des Schmelzpunktes in flüssigen verwandeln, wenn man ihn verdampft und bei Zimmertemperatur verdichtet. Man weiss auch, dass dieser Vorgang, der häufig als Schulbeispiel für die sogenannte Ostwaldsche Stufenregel angeführt wird, nur ein reines Geschwindigkeitsphänomen sein kann, und nicht thermodynamisch begründet werden kann. Also kann man schon daraus folgern, dass die Bildung der flüssigen Phase schneller verlaufen muss, als die der festen.

Nun haben wir zwar gefunden, dass die Kondensationsgeschwindigkeit zur flüssigen Phase grösser ist als die zur festen Phase, aber letztere ist durchaus nicht 0, und es ist ohne weiteres nicht ersichtlich, warum ausschliesslich die flüssige Phase entsteht.

Es entsteht daher die Frage, ob die ausschliessliche Entstehung der flüssigen Phase sich bereits aus der Verschiedenheit von α fest und α flüssig erklären lässt, oder ob wir noch etwas gänzlich Unbekanntes über Keimbildungsgeschwindigkeit[1]) annehmen müssen.

Es soll nun gezeigt werden, dass dies nicht nötig ist, sondern, dass die Erklärung sich jetzt befriedigend geben lässt. Wir brauchen dazu nur die unbedenkliche Annahme zu machen, dass die α-Werte, oder vielmehr das Verhältnis $\frac{\alpha \text{ fest}}{\alpha \text{ flüssig}}$, welches wir ja an grossen Oberflächen gefunden haben, bis zu sehr kleinen Dimensionen dasselbe bleibt, wenigstens qualitativ.

Jetzt soll die Möglichkeit zugelassen werden, dass an der gekühlten Fläche die Dampfmoleküle sowohl zu festen wie auch zu flüssigen Mikroaggregaten zusammentreten können. Diese Aggregate werden mit verschiedenen Geschwindigkeiten wachsen, und zwar werden, wenn wir die Gebilde kugelig annehmen, die Radien r und ϱ

[1]) Bei Smits, Theorie der Allotropie, Leipzig (1921), S. 133, findet sich bezüglich der schnellen Kondensation eines Dampfes folgendes:

„Was nun tatsächlich geschehen wird, hängt ausschliesslich von den Kernbildungsgeschwindigkeitsfaktoren ab, und da die Bildung der Sublimationskerne vermutlich komplizierter ist als die der Kondensationskerne, so wird hier wahrscheinlich zuerst die flüssige Phase entstehen."

Berücksichtigt man, dass ein Keim ein so grosses Gebilde der betreffenden Phase ist, dass er in Rücksicht auf seine Oberflächenenergie unter den gegebenen Bedingungen stabil ist, so sieht man, dass die Keimbildungswahrscheinlichkeit auf eine Wachstumsgeschwindigkeit zurückführt. Die folgenden Überlegungen geben mit anderen Worten auch die Keimbildungswahrscheinlichkeit in Abhängigkeit von den α-Werten der betreffenden Phasen, sowie den übrigen in Betracht kommenden Faktoren, wie Oberflächenenergie und Affinität bei verschiedenen Temperaturen.

im Verhältnis der α-Werte wachsen. Nach einiger Zeit, wenn nämlich die Teilchen gross gegenüber den Ausgangskörpern — deren Grösse gleich dem dreifachen Molekülradius angenommen werden soll — geworden sind, verhalten sich die Radien wie die α-Werte, also

$$\frac{\varrho \text{ fest}}{r \text{ flüssig}} = \frac{\alpha \text{ fest}}{\alpha \text{ flüssig}}.$$

Nun ist einerseits ein kleines Teilchen gegenüber einem grösseren, andererseits bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes ein flüssiges gegenüber einem festen instabil. Nun kann der Fall eintreten, dass das kleinere feste Teilchen unterhalb des Schmelzpunktes dem grösseren flüssigen Teilchen gegenüber nicht mehr stabil ist und sich infolgedessen auflösen muss. In einem solchen Falle würde man bei der Abscheidung nur die flüssige Phase erhalten.

Zur quantitativen Wiedergabe fehlt zur Zeit die hinreichende Kenntnis des Dampfdruckverhältnisses $\frac{p \text{ fest}}{p \text{ flüssig}}$ sowie vor allem der Oberflächenspannungen der festen Körper. Man kann daher zunächst nur überschlagsweise vorgehen und einerseits das Dampfdruckverhältnis $\frac{p \text{ fest}}{p \text{ flüssig}}$ wie oben mit Hilfe der Nernstschen Gleichungen berechnen und andererseits die bekannte Oberflächenspannung der flüssigen Phase auch für die feste annehmen. Man berechnet also $\frac{p_\varrho}{p_r}$ nach der bekannten, von Thomson und Helmholtz abgeleiteten Gleichung

$$\ln \frac{p_\varrho}{p_r} = \frac{2\gamma \cdot M}{R \cdot T \cdot d}\left(\frac{1}{\varrho} - \frac{1}{r}\right).$$

Gleichgewicht für das kleine feste und das grosse flüssige Teilchen besteht, wenn

$$\varepsilon = \frac{p \text{ fest}}{p \text{ flüssig}} \cdot \frac{p_\varrho}{p_r} = 1$$

wird (ϱ soll den Radius des festen, r den Radius des flüssigen Teilchens bedeuten).

Der Wert der Grösse ε ist nun eine Funktion der Temperatur wie auch der Absolutwerte der Radien r und ϱ. Man gewinnt ein übersichtliches Bild, wenn man ε für verschiedene Temperaturen als Funktion von ϱ berechnet.

Stellt man die so berechneten Werte von ε graphisch dar, indem man ϱ als Abszisse und das zugehörige ε als Ordinate aufträgt, so

Tabelle 4. Berechnung von ε für Schwefel (S_8).

a) Berechnung von $\frac{p \text{ flüssig}}{p \text{ fest}}$.

$T_{(abs.)}$ in Grad	$\log \frac{p \text{ flüssig}}{p \text{ fest}}$	$\frac{p \text{ flüssig}}{p \text{ fest}}$
350	0·144	1·39
330	0·222	1·67
310	0·308	2·03

b) Berechnung von $\frac{p_\varrho}{p_r}$.

$\gamma = 58$, $M = 256$, $d = 2{\cdot}07$, $\frac{\alpha \text{ fest}}{\alpha \text{ flüssig}} = 0{\cdot}33$, Anfangsradius $7 \cdot 10^{-8}$.

ϱ	r	$\frac{1}{\varrho} - \frac{1}{r}$	$\log \frac{p_\varrho}{p_r}$ für $T =$		
			350°	330°	310°
$4{\cdot}7 \cdot 10^{-7}$	$12{\cdot}7 \cdot 10^{-7}$	$0{\cdot}134 \cdot 10^{7}$	0·292	0·310	0·330
$5{\cdot}7 \cdot 10^{-7}$	$15{\cdot}7 \cdot 10^{-7}$	$0{\cdot}112 \cdot 10^{7}$	0·244	0·260	0·276
$6{\cdot}7 \cdot 10^{-7}$	$18{\cdot}7 \cdot 10^{-7}$	$0{\cdot}095 \cdot 10^{7}$	0·208	0·220	0·234
$8{\cdot}7 \cdot 10^{-7}$	$24{\cdot}7 \cdot 10^{-7}$	$0{\cdot}074 \cdot 10^{7}$	0·160	0·172	0·182
$10{\cdot}7 \cdot 10^{-7}$	$30{\cdot}7 \cdot 10^{-7}$	$0{\cdot}057 \cdot 10^{7}$	0·124	0·132	0·140

c) Berechnung von ε.

T	$\varrho =$	$4{\cdot}7 \cdot 10^{-7}$	$5{\cdot}7 \cdot 10^{-7}$	$6{\cdot}7 \cdot 10^{-7}$	$8{\cdot}7 \cdot 10^{-7}$	$10{\cdot}7 \cdot 10^{-7}$
	$\log \frac{p_\varrho}{p_r}$	0·292	0·244	0·208	0·160	0·124
350°	$\log \frac{p \text{ flüssig}}{p \text{ fest}}$	0·144	0·144	0·144	0·144	0·144
	$\log \varepsilon$	0·148	0·100	0·064	0·016	9·980
	ε	1·406	1·26	1·16	1·04	0·955
	$\log \frac{p_\varrho}{p_r}$	0·310	0·260	0·220	0·172	0·132
330°	$\log \frac{p \text{ flüssig}}{p \text{ fest}}$	0·222	0·222	0·222	0·222	0·222
	$\log \varepsilon$	0·088	0·038	9·998	9·950	9·910
	ε	1·225	1·091	0·996	0·891	0·813
	$\log \frac{p_\varrho}{p_r}$	0·330	0·276	0·234	0·182	0·140
310°	$\log \frac{p \text{ flüssig}}{p \text{ fest}}$	0·308	0·308	0·308	0·308	0·308
	$\log \varepsilon$	0·022	9·968	9·926	9·874	9·832
	ε	1·052	0·929	0·843	0·748	0·679

Tabelle 5. Berechnung von ε für Phosphor (P_4).

a) Berechnung von $\frac{p \text{ flüssig}}{p \text{ fest}}$.

T in Grad	$\log \frac{p \text{ flüssig}}{p \text{ fest}}$	$\frac{p \text{ flüssig}}{p \text{ fest}}$
310	0·0065	1·015
290	0·0346	1·082
270	0·0632	1·16

b) Berechnung von $\frac{p_\varrho}{p_r}$ (da kleinere Teilchen als 10^{-6} nicht berücksichtigt werden, kann der Anfangsradius vernachlässigt werden.)

$\gamma = 52$, $M = 124$, $d = 1{\cdot}84$, $\frac{\alpha \text{ fest}}{\alpha \text{ flüssig}} = 0{\cdot}4$.

ϱ	r	$\frac{1}{\varrho} - \frac{1}{r}$	$\log \frac{p_\varrho}{p_r}$ für $T =$		
			310°	290°	270°
10^{-6}	$2{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$	$0{\cdot}06 \cdot 10^{7}$	0·0725	0·0775	0·0829
$1{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$	$3{\cdot}75 \cdot 10^{-6}$	$0{\cdot}041 \cdot 10^{7}$	0·0481	0·0514	0·055
$2 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$0{\cdot}03 \cdot 10^{7}$	0·0363	0·0388	0·0415
$3 \cdot 10^{-6}$	$7{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$	$0{\cdot}02 \cdot 10^{7}$	0·024	0·0258	0·0276

c) Berechnung von ε.

T	$\varrho =$	10^{-6}	$1{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$
310°	$\log \frac{p_\varrho}{p_r}$	0·0725	0·0481	0·0363	0·024
	$\log \frac{p \text{ flüssig}}{p \text{ fest}}$	0·0065	0·0065	0·0065	0·0065
	$\log \varepsilon$	0·0660	0·0416	0·0298	0·0175
	ε	1·16	1·10	1·07	1·04
290°	$\log \frac{p_\varrho}{p_r}$	0·0775	0·0514	0·0388	0·0258
	$\log \frac{p \text{ flüssig}}{p \text{ fest}}$	0·0346	0·0346	0·0346	0·0346
	$\log \varepsilon$	0·0429	0·0168	0·0042	9·9912
	ε	1·10	1·04	1·01	0·98
270°	$\log \frac{p_\varrho}{p_r}$	0·0829	0·0550	0·0415	0·0276
	$\log \frac{p \text{ flüssig}}{p \text{ fest}}$	0·0632	0·0632	0·0632	0·0632
	$\log \varepsilon$	0·0197	9·9918	9·9783	9·9644
	ε	1·05	0·98	0·93	0·92

Tabelle 6. Berechnung von ε für Benzophenon.

a) Berechnung von $\frac{p \text{ flüssig}}{p \text{ fest}}$.

T in Grad	$\log \frac{p \text{ flüssig}}{p \text{ fest}}$	$\frac{p \text{ flüssig}}{p \text{ fest}}$
293	0·2392	1·74
273	0·4517	2·83
253	0·6818	4·81

b) Berechnung von $\frac{p\varrho}{pr}$. $\gamma = 50$, $M = 182$, $R = 8{\cdot}3 \cdot 10^7$, $d = 1{\cdot}1$, $\frac{\alpha \text{ fest}}{\alpha \text{ flüssig}} = 0{\cdot}25$, Anfangsradius $= 10^{-7}$.

ϱ	r	$\frac{1}{\varrho} - \frac{1}{r}$	$\log \frac{p_\varrho}{p_r}$ für $T =$		
			293°	273°	253°
$3 \cdot 10^{-7}$	$9 \cdot 10^{-7}$	$0{\cdot}222 \cdot 10^7$	0·655	0·702	0·757
$4 \cdot 10^{-7}$	$13 \cdot 10^{-7}$	$0{\cdot}173 \cdot 10^7$	0·510	0·547	0·591
$6 \cdot 10^{-7}$	$21 \cdot 10^{-7}$	$0{\cdot}119 \cdot 10^7$	0·352	0·376	0·407
$8 \cdot 10^{-7}$	$29 \cdot 10^{-7}$	$0{\cdot}090 \cdot 10^7$	0·266	0·284	0·308
$11 \cdot 10^{-7}$	$41 \cdot 10^{-7}$	$0{\cdot}067 \cdot 10^7$	0·198	0·212	0·229

c) Berechnung von ε.

T	$\varrho =$	$3 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-7}$	$11 \cdot 10^{-7}$
	$\log \frac{p_\varrho}{p_r}$	0·655	0·510	0·352	0·266	0·198
293°	$\log \frac{p \text{ flüssig}}{p \text{ fest}}$	0·239	0·239	0·239	0·239	0·239
	$\log \varepsilon$	0·416	0·271	0·113	0·027	9·959
	ε	2·6	1·87	1·29	1·06	0·91
	$\log \frac{p_\varrho}{p_r}$	0·702	0·547	0·376	0·284	0·212
273°	$\log \frac{p \text{ flüssig}}{p \text{ fest}}$	0·452	0·452	0·452	0·452	0·452
	$\log \varepsilon$	0·250	0·095	9·924	9·832	9·760
	ε	1·78	1·24	0·84	0·68	0·575
	$\log \frac{p_\varrho}{p_r}$	0·757	0·591	0·407	0·308	0·229
253°	$\log \frac{p \text{ flüssig}}{p \text{ fest}}$	0·682	0·682	0·682	0·682	0·682
	$\log \varepsilon$	0·075	9·909	9·725	9·626	9·547
	ε	1·19	0·81	0·531	0·422	0·352

erhält man eine „Isothermenschar", wie sie in den Fig. 1—3 wiedergegeben ist. Die Schnittpunkte der Isothermen mit der Parallelen zur

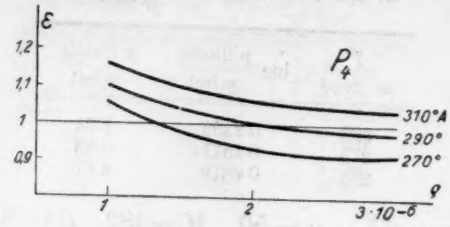


Fig. 1.

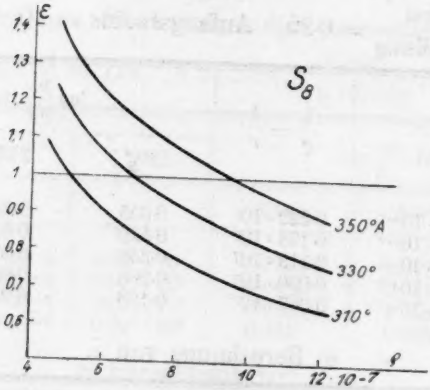


Fig. 2.

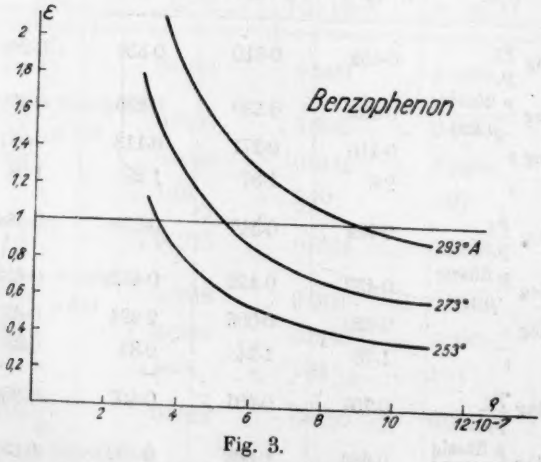


Fig. 3.

x-Achse im Abstand 1 zeigen die Stabilitätsgrenzen an, die zugehörigen Abszissen geben die Radien der festen kleinen Teilchen, die bei der

betreffenden Temperatur mit den gleichzeitig entstandenen flüssigen grösseren Teilchen im Gleichgewicht stehen. Oberhalb der 1. Linie sind die festen Teilchen bei Gegenwart der flüssigen instabil. Gelingt es aber einem festen Mikroaggregat, solange isoliert, d. h. unbeeinflusst von den flüssigen Aggregaten zu wachsen, bis $\varepsilon = 1$ wird, so wird es stabil und kann in der Flüssigkeit als Kristallisationskeim wirken. Je höher die Temperatur ist, desto grösser muss das feste Teilchen ungestört wachsen können, damit es stabil wird. Bei sinkender Temperatur werden immer kleinere feste Teilchen stabil, daher wächst die Wahrscheinlichkeit ihrer Anwesenheit und damit auch die des Kristallisierens[1]). Es hängt nun von der Umwandlungsgeschwindigkeit flüssig-fest ab, die mit sinkender Temperatur abnimmt, ob gleich das ganze erstarrt oder als Gemenge von festen und flüssigen Aggregaten nebeneinander bestehen bleibt. Dann tritt beim langsamen Erwärmen die Erstarrung entsprechend der hohen Zahl fester Keime gleichmässig in der ganzen Masse ein. Bei *Hg*, *Zn* und *Cd* wachsen die verschiedenen Aggregate gleich schnell, weil $\frac{\alpha \text{ fest}}{\alpha \text{ flüssig}}$ nahezu $= 1$ ist. Daher wird hier stets die feste Phase die stabilere sein und sich infolgedessen aus dem Dampf stets Kristalle bilden, was auch tatsächlich der Fall ist.

Die stufenweise Abscheidung aus dem Dampf wird also nur eintreten bei solchen Stoffen, für die $\frac{\alpha \text{ fest}}{\alpha \text{ flüssig}}$ erheblich kleiner als 1 ist. Begünstigt wird sie ausserdem durch geringe Umwandlungsaffinität, wenn also $\frac{p \text{ flüssig}}{p \text{ fest}}$ nicht sehr verschieden von 1 ist. So ist es zu erklären, dass der Phosphordampf der Stufenregel gehorcht, trotzdem $\alpha = 0{\cdot}4$ ist.

Die neuesten Versuche ergaben[2]), dass dem Kondensations- bzw. Reflexionsvorgang stets eine Adsorption vorangeht. Demnach hat also die Grösse α keine direkte physikalische Bedeutung, sondern ergibt sich als Resultat verschiedener Vorgänge. Eine kinetische Behandlung auf Grund eines bestimmten Modells hat diese zu berücksichtigen. Für manche Betrachtungen, wie z. B. die obigen, genügt aber die summarische Behandlung, bei der α als eine einzige Grösse auftritt.

---

[1]) Demnach muss eine untere Temperaturgrenze existieren, bei der die Stufenregel ihre Gültigkeit verliert, was auch tatsächlich der Fall ist.

[2]) M. Volmer und J. Estermann, Zeitsch. f. Physik 7, 13 (1921).

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Es wurde der Verdampfungskoeffizient α für Quecksilber im Temperaturgebiet von $+59°$ bis $-64°$ bestimmt und für die flüssige Phase unabhängig von der Temperatur gleich 1 gefunden. Der bekannte Ausdruck

$$G = \frac{1}{\sqrt{2\pi R}} \cdot \sqrt{\frac{M}{T}} \cdot p$$

stellt also die tatsächliche Verdampfungsgeschwindigkeit für alle Temperaturen dar. Sollte dieses bei Quecksilber gefundene Resultat für alle Flüssigkeiten Gültigkeit haben, so besässen wir in der angegebenen Formel für den Verdampfungsvorgang die erste streng gültige Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung.

2. Für festes Quecksilber ergaben die Messungen α ungefähr $= 0{\cdot}9$.

3. Es wurde das Verhältnis der Verdampfungskoeffizienten $\frac{\alpha \text{ fest}}{\alpha \text{ flüssig}}$ für Schwefel zu 0·3 bis 0·4, für Phosphor zu 0·4 bis 0·5 und für Benzophenon zu 0·25 bestimmt.

4. Die Ostwaldsche Stufenregel und ihre Gültigkeitsgrenzen für die Abscheidung der flüssigen und festen Phasen aus dem Dampfzustand wurde auf die verschiedenen α-Werte der festen und flüssigen Phasen zurückgeführt.

Hamburg, Physik.-chem. Laboratorium der Universität.

Über Kraftwirkungen zwischen entfernteren Atomen im Diamanten und in aliphatischen Molekeln.

Von

K. Fajans.

(Eingegangen am 1. 11. 21.)

1. Einleitung.

Auf Grund röntgenographischer Resultate, die für Diamant das Kohlenstofftetraeder, für Graphit die Sechseckstruktur ergaben, haben P. Debye und P. Scherrer[1]) gefolgert, dass der Diamant als Prototyp der aliphatischen, der Graphit als das der aromatischen Chemie anzusehen ist. Durch den Nachweis, dass die Spaltungsenergie einer $C—C$-Bindung einerseits im Diamanten und in aliphatischen Kohlenwasserstoffen[2]), andererseits im Graphit und in aromatischen Kohlenwasserstoffen[3]) angenähert gleich ist, hat diese Auffassung eine Präzisierung erhalten, die zu der Hoffnung berechtigt, dass die Aufklärung der Natur der im Diamant und Graphit herrschenden Kräfte eine sichere Grundlage für die Erfassung der Grundprobleme der organischen Chemie vom Standpunkte der Atomphysik schaffen wird. Es liegen schon die ersten tastenden Versuche[4]) vor, die Diamantstruktur aus bestimmten Atommodellen herzuleiten; hier soll von einer anderen Seite her, nämlich auf Grund von physikalisch-chemischen Daten folgende, die Natur der erwähnten Kräfte betreffende Teilfrage behandelt werden.

---

[1]) Physik. Zeitschr. **18**, 301 (1917).

[2]) K. Fajans, Ber. d. d. chem. Ges. **53**, 643 (1920).

[3]) A. v. Steiger, Ber. d. d. chem. Ges. **53**, 666, 1766 (1920).

[4]) H. Thirring, Zeitschr. f. Physik **4**, 1 (1921); A. Landé, Zeitschr. f. Physik 4, 410; **6**, 10 (1921).

Man kann es jetzt für sehr wahrscheinlich ansehen[1]), dass die Hauptanziehungskräfte, die den Zusammenhalt von heteropolaren Kristallen bedingen, im Sinne der Kosselschen Anschauungen dem Coulombschen Gesetz gehorchen: es handelt sich also dabei nicht um streng gerichtete Kräfte, und ihre Wirkung beschränkt sich nicht auf die nächstbenachbarten Atome (Ionen), sondern sie nimmt mit wachsender Entfernung nur allmählich ab. Für die Aufklärung der Natur der den Diamant zusammenhaltenden Kräfte ist dementsprechend die Frage von grosser Bedeutung, ob die Kohlenstoffatome im Sinne van't Hoffs nur auf die in den Ecken des Tetraeders sitzenden nächstbenachbarten Atome Kraftwirkungen ausüben, oder ob sich eine merkliche Wirkung auch entfernterer Atome aufeinander feststellen lässt. In der eben zitierten Arbeit des Verfassers[2]) hat sich bereits für das Bestehen solcher Fernwirkungen eine Andeutung ergeben, die hier näher verfolgt werden soll.

Es wurden in jener Arbeit im Anschluss an J. Thomsen bei der Analyse der Energieverhältnisse der Kohlenwasserstoffe nur die durch Valenzstriche der Strukturchemie angegebenen Bindungen zwischen den Atomen in Rechnung gesetzt; in Parallele dazu wurde beim Diamant als erste Annäherung angenommen, dass jedes Atom nur mit den vier nächstbenachbarten C-Atomen Bindungen eingeht, die eine energetisch in Betracht kommende Stärke besitzen. Bezeichnet man nun die Bildungswärme einer solchen $C—C$-Bindung aus freien Atomen im Diamanten mit y', in einem aliphatischen Kohlenwasserstoff mit y und die Verbrennungswärme (V.W.) des dampfförmigen einatomigen Kohlenstoffs mit z, so folgt einerseits aus der V.W. des Diamanten

$$z - 2y' = 94{\cdot}4 \text{ kcal.}$$

Andererseits lässt sich durch Kombination der Gleichungen für die V. W. je zweier Kohlenwasserstoffe der Wert von $z - 2y$ ermitteln. Thomsen[3]) erhielt aus der V. W. niedriger aliphatischer Kohlenwasserstoffe dafür 106 kcal., W. Swientoslawski[4]) berechnete 105 kcal. Aus den in Tabelle 2 angeführten von Swientoslawski[5]) umgerechneten Messungen von P. Zubow an n-Hexan und n-Oktan resultiert

[1]) Vgl. z. B. M. Born und W. Gerlach, Zeitschr. f. Physik **5**, 433 (1921).
[2]) Loc. cit., S. 655.
[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **40**, 185 (1904).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 513 (1909).
[5]) Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 1092, 1312 (1920).

102·2 kcal. aus den Messungen von W. Roth an *n*-Oktan[1]) und *n*-Pentan[2]) 100·9 kcal. Es ist also, wie schon früher erwähnt wurde, dieser Wert von $z - 2y$ bei Heranziehung von rein aliphatischen Kohlenwasserstoffen, wenn auch nicht erheblich, so doch deutlich höher, als der für Diamant geltende Wert 94·4 kcal.

Wenn der Unterschied, den diese als erste Annäherung anzusehende Betrachtung für die Festigkeit[3]) der *C*—*C*-Bindung einerseits im Diamanten, andererseits in den Kohlenwasserstoffen ergibt, nicht durch Messungsfehler vorgetäuscht ist, sondern damit im Zusammenhang steht, dass im Diamanten ein *C*-Atom mit lauter *C*-Atomen, in Kohlenwasserstoffen dagegen auch mit *H*-Atomen verbunden ist, so ist zu erwarten[4]), dass bei isomeren Kohlenwasserstoffen die Verzweigung der Kette eine Verkleinerung der V. W. nach sich zieht. Denn es steht z. B. das Tetramethylmethan, bei dem ein *C*-Atom mit lauter *C*-Atomen verbunden ist, dem Diamanten näher als das isomere *n*-Pentan. Nachdem diese Konsequenz durch neueste gleich zu erwähnende Messungen von W. Roth an *n*-Pentan und iso-Pentan eine Bestätigung erfahren hat, lohnt es sich den festgestellten Unterschied einer genaueren Analyse zu unterziehen.

Zwei Deutungsmöglichkeiten liegen vor. Einerseits wäre an eine wirkliche Beeinflussung der *C*—*C*-Bindung durch die übrigen mit den betreffenden 2 *C*-Atomen verbundenen Liganden zu denken, d. h. an eine Stärkung durch *C*-Atome oder Schwächung durch *H*-Atome. Dass etwas derartiges eintreten kann, zeigt besonders überzeugend die Schwächung der Äthanbindung im Hexaphenyläthan und in ähnlichen leicht dissoziierbaren Verbindungen durch Phenyl-, Diphenylreste usw.[5]). Andererseits kann man annehmen, dass die Energien der *C*—*C*-Bindung (die *y*-Werte) im Diamanten und in aliphatischen Kohlenwasserstoffen identisch sind, d. h. dass der Unterschied in den Werten der Ausdrücke $z - 2y$ und $z - 2y'$ nur scheinbar ist: das wäre möglich, wenn nicht nur die nächstbenachbarten sondern auch entferntere Atome merkliche Kräfte aufeinander ausüben sollten, denn es könnte dann die

---

[1]) Weyls Methoden der organischen Chemie, 2. Aufl. Bd. I, S. 951. Spez. V. W. flüssig 11449 cal., also molare V. W. 1307·2 kcal., dampfförmig 1314·8 kcal.

[2]) Vgl. Abschnitt 2.

[3]) Einem grösseren $z - 2y$ entspricht ein kleineres y, d. h. eine kleinere Spaltungsenergie oder Festigkeit der Bindung.

[4]) Eine nähere Betrachtung vgl. Abschnitt 2.

[5]) Vgl. den zusammenfassenden Aufsatz von H. Lecher, Die Naturwissenschaften 9, 541, 561 (1921).

bisher angewandte Methode der Zerlegung der V. W. nur in erster Annäherung richtig sein. Es sei hier der zweite Standpunkt eingenommen, der sich bei einfachen aliphatischen Verbindungen leicht quantitativ verfolgen lässt.

2. Kantenbindungen und Energieinhalt im Diamanten und in isomeren Kohlenwasserstoffen.

Es seien in dem tetraedrischen Modell ausser Kraftwirkungen, die ein in der Mitte des Tetraeders befindliches Atom auf die vier die Ecken einnehmenden ausübt — sie seien „Zentralbindungen" genannt, in zweiter Annäherung noch die Wirkungen zwischen zwei auf einer gemeinsamen Kante des Tetraeders liegenden Atome berücksichtigt und „Kantenbindungen"[1]) genannt. Diese Kantenbindungen müssen jedenfalls wesentlich schwächer sein als die Zentralbindungen: das folgt schon daraus, dass der Abstand zwischen zwei Ecken des Tetraeders 1·635 mal grösser ist als die Entfernung zwischen der Mitte und einer Ecke; die Festigkeit der Kohlenstoffbindungen nimmt jedoch schnell mit steigender Entfernung ab, wie der Vergleich der Kräfte im Diamanten mit denen im Graphit lehrt[2]).

In der Tabelle 1 findet man eine Zusammenstellung der Zahl der Kantenbindungen in den niedrigen Kohlenwasserstoffen.

Diese Tabelle zeigt, dass bei Vergrösserung der Molekel um ein *C*-Atom (eine CH_2-Gruppe), entsprechend dem Hinzukommen eines neuen Tetraeders ein Gesamtzuwachs um 6 Kantenbindungen stattfindet und zwar setzt sich diese Zahl 6 vom Äthan ab bei normalen Ketten zusammen aus 1 *C*—*C*-, 4 *C*—*H*- und 1 *H*—*H*-Kantenbindungen. Beim Übergang vom Methan zu Äthan kommt jedoch die gesamte Zunahme den *C*—*H*-Bindungen zugute; bildet ferner die CH_2-Gruppe eine

[1]) Die Beschränkung der Betrachtung auf „Kantenbindungen" ist insofern nicht frei von Willkür, als mitunter Atome, die nicht dem gleichen Tetraeder angehören, einander näher kommen als die auf einer gemeinsamen Kante liegenden Atome; man denke nur an die endständigen Atome einer Kette mit 5 *C*-Atomen. Doch würde die Berücksichtigung der gegenseitigen Wirkungen auch solcher Atome die Aufgabe sehr komplizieren. Nicht nur müssten alle möglichen Drehbewegungen innerhalb der Moleküle in Rechnung gezogen werden, sondern es wären auch bestimmte Annahmen über die Abhängigkeit der Kräfte von der Entfernung und Richtung notwendig. Eine so detaillierte Behandlung könnte aber erst lohnend werden, wenn die sehr erwünschten Präzisionsbestimmungen von Verbrennungswärmen übersehen lassen werden, in welcher Richtung die folgenden Betrachtungen verfeinert werden müssen, um den Tatsachen ganz gerecht zu werden.

[2]) Vgl. K. Fajans, Zeitschr. f. Physik **1**, 101 (1920).

Seitenkette (z. B. Übergang von *n*-Butan zu iso-Pentan), so setzt sich die Zahl 6 der neuen Kantenbindungen aus 2 *C—C*-, 2 *C—H*- und 2 *H—H*-Bindungen zusammen. Diese Zusammenstellung zeigt somit sofort die

Tabelle 1. Zahl der Kantenbindungen.

	C—C	*C—H*	*H—H*
Diamant	6	0	0
CH_4	0	0	6
Δ	*0*	*6*	*0*
C_2H_6	0	6	6
Δ	*1*	*4*	*1*
C_3H_8	1	10	7
Δ	*1*	*4*	*1*
n-C_4H_{10}	2	14	8
Δ	*1*	*4*	*1*
n-Pentan	3	18	9
Δ	*1*	*−2*	*1*
iso-Pentan	4	16	10
Δ	*2*	*−4*	*2*
Tetramethylmethan	6	12	12

Richtung an, in welcher eine Erklärung zu suchen ist, einerseits für die Ausnahmestellung, die oft den ersten Gliedern von homologen Reihen zukommt, andererseits für die Unterschiede zwischen den Eigenschaften von Isomeren mit normalen und verzweigten Ketten (Kettenisomerie).

Wir führen nun folgende Bezeichnungen ein für die Bildungsenergien[1]) der genannten Bindungen aus freien Atomen:

y_c — *C—C*-Zentralbindung } gleich im Diamanten und in aliphatischen Kohlenwasserstoffen;
y_m — *C—C*-Kantenbindung }
x_c — *C—H*-Zentralbindung;
x_m — *C—H*-Kantenbindung;
h — *H—H*-Kantenbindung.

Für die Verbrennungswärme des CH_4 bekommt man den Ausdruck

$$-4x_c - 6h + z + 4v = 211 \text{ kcal}. \quad (1)$$

wo v die Verbrennungswärme des atomaren Wasserstoffs ist. Für den Zuwachs der V. W. beim Hinzutreten einer CH_2-Gruppe[2]) in geraden

[1]) Physikalisch sind diese Grössen als potentielle Energie der betreffenden Atome aufeinander zu deuten.

[2]) Die Zahl der Zentralbindungen nimmt dabei um eine *C—C*- und zwei *C—H*-Bindungen zu.

Ketten von Äthan ab folgt

$$-y_c - 2x_c - y_m - 4x_m - h + z + 2v = 157 \text{ kcal.} \quad (2)$$

Die Kombination der Gleichungen (1) und (2) ergibt

$$(z - 2y_c) - (2y_m + 8x_m - 4h) = 103 \text{ kcal.}^1) \quad (3)$$

Entsprechend lautet die Gleichung für Diamant

$$(z - 2y_c) - 6y_m = 94{\cdot}4 \text{ kcal.} \quad (4)$$

Der bisherige scheinbare Unterschied zwischen den Werten des Ausdruckes $z - 2y$ für die Kohlenwasserstoffe und für Diamant erklärt sich also dadurch, dass in den Gleichungen (3) und (4) zu dem identischen Glied $z - 2y_c$ verschiedene von den Kantenbindungen herrührende Zusatzglieder hinzukommen.

Aus (3) und (4) erhält man

$$4y_m - 8x_m + 4h = 8{\cdot}6 \text{ kcal.} \quad (5a)$$

oder

$$y_m - 2x_m + h = 2 \text{ kcal.} \quad (5)$$

Diese Betrachtungsweise ergibt auch einen Ausdruck für den zu erwartenden Unterschied in der Verbrennungswärme der kettenisomeren Kohlenwasserstoffe. In der Tat, tritt zu einem normalen Kohlenwasserstoff eine neue CH_2-Gruppe statt in die gerade Kette als Seitenzweig hinzu, so wird, wie aus der Tabelle 1 zu ersehen ist, der Zuwachs der V. W. nicht mehr durch (2), sondern durch

$$-y_c - 2x_c - 2y_m - 2x_m - 2h + z + 2v \quad (6)$$

---

[1]) Der Zahlenwert der Gleichung (3) entspricht dem Wert des früher mit $z - 2y$ bezeichneten Ausdruckes und schwankt etwas, wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, je nach den zur Berechnung herangezogenen Messungen. Da von dieser Zahl auch der Zahlenwert der Gleichung (5) (bzw. 5a), der sich im folgenden von erheblicher Bedeutung erweisen wird abhängt, möchte ich aufs wärmste den von A. v. Weinberg [Ber. d. d. chem. Ges. **53**, 1348 (1920)] ausgesprochenen Wunsch unterstützen, dass „die Verbrennungswärmen einfacher Kohlenwasserstoffe nach modernen Methoden bestimmt werden". Der Ansicht dieses Autors, der für $z - 2y$ den aus der Kombination zweier zufällig herausgegriffener V. W. resultierenden Wert 96 kcal. als den zurzeit wahrscheinlichsten ansieht, kann ich mich aber nicht anschliessen. Die Messungen nicht nur von Thomsen, sondern auch die von Zubow, Stohmann, Roth weisen auf einen über 100 kcal. liegenden Wert hin. Auf die anderen Ausführungen von v. Weinberg sowie auf diejenigen von A. Thiel [Ber. d. d. chem. Ges. **53**, 1378 (1920)] werde ich demnächst zurückkommen. — Wenn genauere Daten vorliegen werden, wird es sich übrigens lohnen, den Vergleich der Zahlenwerte der Gleichung (3) und (4) beim absoluten Nullpunkt durchzuführen. Es sei schon jetzt erwähnt, dass dadurch die Differenz dieser Werte, also auch der Wert der Gleichung (5a) etwas vermindert wird, aber jedenfalls um weniger als um 1—2 kcal. d. h. der Zahlenwert der Gleichung (5) um höchstens 0·25 bis 0·5 kcal.

wiedergegeben. Subtrahiert man (6) von (2), so ergibt sich, dass der Zuwachs der V. W. für die CH_2-Gruppe bei normaler Kette um

$$y_m - 2x_m + h \qquad (5')$$

grösser sein müsste als bei verzweigter Kette, und zwar ist der Ausdruck (5') identisch mit (5). Es müsste also die V. W. von isomeren Kohlenwasserstoffen für jede Seitenkette um etwa 1—2 kcal. erniedrigt werden.

Wie schon in der früheren Arbeit[1]) erwähnt wurde, könnten die allerdings nicht ganz sicher die Fehlergrenze überschreitenden Differenzen, die nach den Messungen von Th. W. Richards und R. H. Jesse[2]) bei isomeren Oktanen auftreten, in diesem Sinne aufgefasst werden.

Deutlicher und in demselben Sinne sprechen die in Tabelle 2 angeführten Messungen von P. Zubow[3]), die für einen Zuwachs um je zwei CH_2-Gruppen eine um etwa 5 kcal. grössere Differenz der V. W. zwischen dem *n*-Oktan und *n*-Hexan ergeben als zwischen dem zwei Seitenketten aufweisenden Diisoamyl und dem *n*-Oktan.

Die angegebenen V. W. sind als Mittelwert von mehreren sehr gut übereinstimmenden Messungen auf weniger als 1‰ genau, so dass diese Differenz von 5 kcal. höchstens zur Hälfte auf Messungsfehler zurückführbar ist; der gesuchte Effekt könnte somit als sicher betrachtet werden, wenn die vollkommene Reinheit der Substanzen ausser jedem Zweifel wäre.

Tabelle 2.

Verbrennungswärme (konst. Vol.) und Verdampfungswärme in kcal./Mol.

Stoff	Siedepunkt in Graden	Verdampf.-Wärme, wahre	Verbr.-Wärme flüssig	Verbr.-Wärme dampfförmig	Δ für $2\,CH_2$
n-Hexan . . .	69	6·5	989·4	995·9	313·8
n-Oktan . . .	125	7·6	1302·1	1309·7	309·1
Diisoamyl[4]) . .	160	8·2	1610·6	1618·8	

[1]) Loc. cit., S. 654.

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 268 (1910).

[3]) Die Werte sind von Swientoslawski (loc. cit.) umgerechnet. Das Dekan gibt dieser Autor als *n*-Dekan an. Aus der Originalarbeit von Zubow [Journ. russ. phys.-chem. Ges. **30**, 926 (1899)], folgt aber, dass er Diisoamyl verbrannt hatte.

[4]) $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CH(CH_2)_4CH\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$.

Mit noch grösserer Sicherheit müsste sich der gesuchte Effekt feststellen lassen beim Vergleich von Isomeren mit weniger Kohlenstoffatomen, da hier die zu erwartende Differenz einen grösseren Bruchteil der gemessenen V. W. bildet und durch Versuchsfehler weniger beeinflussbar ist. Herr W. Roth hatte die grosse Freundlichkeit auf meine Bitte isomere Pentane zu verbrennen, und er erhielt gemeinsam mit R. Macheleid folgende auf der diesjährigen Hauptversammlung der Bunsengesellschaft mitgeteilten Resultate[1]), die Mittelwerte aus mehreren vortrefflich übereinstimmenden Bestimmungen vorstellen.

	Siedepunkt	Verbr.-Wärme (Dampf, konst. Vol.)
n-Pentan	36·3°	842·9 kcal.
iso-Pentan	27·9	837·7 „

Ganz im Sinne der obigen Ausführungen ist also die V. W. des Iso-Pentans unzweideutig niedriger als die des *n*-Pentans. In quantitativer Hinsicht erscheint allerdings die Differenz von 5·2 kcal. für eine Seitenkette recht gross, da nach Gleichung (5) nur etwa 2 kcal. zu erwarten wären. Man muss aber noch weitere von Herrn Roth in Aussicht gestellte Messungen in anderen derartigen Fällen abwarten, bevor eine nähere Diskussion in quantitativer Hinsicht lohnend wird[2]). Von besonderem Interesse wird dabei die Frage sein, ob in der Tat, wie die Tabelle 1 verlangt, ein quaternäres *C*-Atom (Tetramethylmethan) die dreifache Erniedrigung bedingt, wie eine Seitenkette.

Über die Energiebeträge, die den Kantenbindungen im einzelnen zukommen, lässt sich auf Grund der Gleichung (5), die drei Unbekannte enthält, nichts aussagen, diese Gleichung gibt nur an, dass die Summe der Bildungsenergien einer *C*—*C*-Kantenbindung und einer *H*—*H*-Kantenbindung etwas grösser ist, als die doppelte Energie der *C*—*H*-Kantenbindung. Die Kleinheit dieser Differenz steht mit der oben begründeten Annahme, dass die Einzelgrössen klein sind, im besten Einklang, könnte aber auch auf zufälliger Kompensation beruhen. Es wäre übrigens möglich, dass eine der Grössen (am ehesten wohl *h*) negativ ist, d. h. dass die betreffende „Kantenbindung" eine Abstossung statt Anziehung vorstellt.

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie (1921).

[2]) Vgl. auch Fussnote S. 398.

3. Intra- und intermolekulare Kräfte bei Isomeren.

Eine kleinere V. W. des Isopentans (im Vergleich mit dem *n*-Pentan) entspricht einer grösseren Bildungswärme aus Atomen, d. h. einer stärkeren intramolekularen Absättigung der Atomkräfte. Nun sieden bekanntlich Kohlenwasserstoffe mit verzweigten Ketten bei einer tieferen Temperatur als ihre normalen Isomeren: so liegt der Siedepunkt des Isopentans bei 27·9°, der des *n*-Pentans bei 36·3°. Da bei solchen Isomeren der Troutonsche Quotient[1]) $\frac{\lambda}{T}$ gleich ist, so heisst das, dass die Verzweigung der Kette eine kleinere Verdampfungswärme, d. h. Schwächung der intermolekularen Kräfte nach sich zieht. Es liegt hier also ein besonderes einfaches Beispiel dafür vor, dass bei einer stärkeren Absättigung der Atomkräfte im Molekül schwächere Kräfte nach aussen übrig bleiben[2]). Da die Verschiedenheit der Siedepunkte eine bei Isomeren fast allgemeine Erscheinung ist, entsteht die Frage, wie weit die Gültigkeit des soeben erwähnten Zusammenhangs reicht, d. h. ob bei Isomeren immer einem höheren Siedepunkt eine höhere V. W. entspricht. Nach einem solchen Zusammenhang wurde, wie es scheint, überhaupt noch nicht gefragt, und es sind in der Literatur nur zwei Feststellungen zu finden gewesen, die sich mit dieser Frage in Zusammenhang bringen lassen. J. Thomsen[3]) erwähnt, dass die V. W. primärer Alkohole grösser ist als die sekundärer und tertiärer, das ist aber dieselbe Reihenfolge, in der die Siedepunkte abnehmen. P. Zubow[4]) hebt hervor, dass in einigen Fällen Iso-Verbindungen eine kleinere V. W. aufweisen als die normalen, und diese sieden ja allgemein höher als jene.

Um die gestellte Frage im Zusammenhang mit dem Hauptthema dieser Arbeit zunächst nur für Kettenisomere zu beantworten, wurden in Tab. 3 diese Isomeren einerseits in bezug auf V. W.[5]), anderseits in bezug auf Siedepunkt bzw. Verdampfungswärme miteinander verglichen. Da der Vergleich der intramolekularen Energien im dampfförmigen Zustand

[1]) λ = Verdampfungswärme, T = absolute Siedetemperatur.

[2]) Sehr interessante allgemeine Betrachtungen über die Absättigung der atomaren und molekularen Kräfte hat vor kurzem M. Polanyi angestellt [Zeitschr. f. Elektrochemie **26**, 161 (1920)]. Vgl. auch W. Kossel, Zeitschr. f. Physik **1**, 395 (1920); A. Reis, Zeitschr. f. Physik **1**, 204, 299 (1920).

[3]) Thermochem. Untersuchungen Bd. IV, S. 288 (1886).

[4]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **30**, 948 (1895).

[5]) Vgl. die Zusammenstellungen von Roth in Landolt-Börnstein und in Weyls „Methoden der organischen Chemie" Bd. I, S. 951, 2. Aufl.

Tabelle 3. Intra- und intermolekulare Energie bei Isomeren.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Stoff	Formel	Siedepunkt	Δt	$\Delta\lambda$ in kcal.	Verbr.-W. flüssig	Δ_1 in kcal.	$\frac{\Delta_1}{\Delta_2+\Delta\lambda}$	$\frac{\Delta_2}{\Delta\lambda}$	Beobachter
1. Alkohole. $\left(\text{Troutonscher Quotient } \frac{\lambda}{T} = 26{\cdot}5 \text{ cal./Grad}; \ \Delta\lambda = \Delta t \cdot 0{\cdot}0245 \text{ kcal.}\right)$.									
n-Propylalkohol	$CH_3.CH_2.CH_2.OH$	97·3	14·5	0·36	480·3	5·7	6·1	17	Zu.-Sw.
Iso-Propylalkohol	$(CH_3)_2CHOH$	82·8			474·6				
n-Butylalkohol	$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.OH$	116·8	8·6	0·21	638·2	2·7	2·9	14	Zu.-Sw.
Iso-Butylalkohol	$(CH_3)_2CH_2.CH_2.OH$	108·2	25	0·61	635·5	6·5	7·1	11	Zu.-Sw.
Tertiär-Butylalkohol	$CH_3{}_3\,C.OH$	83			629·0				
Amylalkohol (Gährungs-)	$(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.OH$	131	28·5	0·70	791·2	7·1	7·8	11	Zu.-Sw.
Dimethyläthylcarbinol	$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!C.OH$	102·5			784·1				
Pinakolinalkohol	$(CH_3)_3C.CH(CH_3)OH$	120			938·1				Zu.-Sw.
Methyldiäthylcarbinol	$\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!C.OH$	120			926·5				
n-Heptylalkohol	$CH_3.(CH_2)_5CH_2OH$	176	35	0·86	1104·4	25·0	25·9	30	Zu.-Sw.
Triäthylcarbinol	$(C_2H_5)_3C.OH$	141			1079·4				
2. Ketone $\left(\frac{\lambda}{T} = 20{\cdot}8 \text{ cal./Grad}; \ \Delta\lambda = \Delta t \cdot 0{\cdot}019\right)$.									
Methylpropylketon	$CH_3.CO.C_3H_7$	102·2	10·3	0·19	734·4	1·7	1·9	10	Zu.-Sw.
Diäthylketon	$C_2H_5.CO.C_2H_5$	102·7			735·4				
Methyl-isopropylketon	$(CH_3)_2CHCOCH_3$	92·4			733·7				
Methylbutylketon	$CH_3.CO.(CH_2)_3CH_3$	127	21	0·40	894·9	3·4	3·8	9·5	Zu.-Sw.
Pinakolin	$CH_3\,CO.C.(CH_3)_3$	106			891·5				
Di-*n*-Propylketon	$(CH_3CH_2CH_2)_2CO$	144	20	0·38	1053·1	8·2	8·6	23	Luginin
Di-iso-Propylketon	$\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH\right)_2.CO$	124			1044·9				
3. Ester $\left(\frac{\lambda}{T} = 21{\cdot}6 \text{ cal./Grad}; \ \Delta\lambda = \Delta t \cdot 0{\cdot}020\right)$.									
Äthylbutyrat	$CH_3.(CH_2)_3COOC_2H_5$	120·6	10·8	0·21	852·0	5·5	5·7	27	Luginin
Äthyl-iso-butyrat	$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH.CH_2.COOC_2H_5$	109·8			846·5				

erfolgen muss und die Kenntnisse der Schmelzwärmen mangelhaft sind, enthält die Tabelle keine Stoffe, deren V. W. im festen Zustand bestimmt wurde. Weiterhin werden zum Vergleich nur Resultate desselben Autors herangezogen und zwar in den allermeisten Fällen nur solche, die in der gleichen Abhandlung angeführt sind.

Erklärungen zur Tabelle 3.

Spalte 4: Δt = Differenz der Siedepunkte.

„ 5: $\Delta\lambda = \Delta t \left(\frac{\lambda}{1000\,T} - 0{\cdot}002\,^{1}\right)$ = Differenz der wahren Verdampf.-Wärme.

„ 7: Δ_1 = Differenz der Verbr.-W. im flüssigen Zustand.

„ 8: $\Delta_2 = \Delta_1 + \Delta\lambda$ = Differenz der Verbr.-W. im Dampfzustand.

„ 10: Zu.-Sw. Von Swientoslawski[2]) umgerechnete Messungen von Zubow[3]); W. Luginin, Compt. rend. **98**, 94 (1884); **101**, 1061, 1154 (1885).

Spalte 5 gibt die Differenz $\Delta\lambda$ der Verdampfungswärme zweier Isomeren an, sie dient einerseits als direktes Mass des Unterschieds der äusseren Energie, andererseits ergibt sie zu der Differenz der V. W. im flüssigen Zustande addiert, den Unterschied der inneren Energie im Dampfzustand. $\Delta\lambda$ ist in den Tabellen durch Multiplikation der Differenz der Siedepunkte Δt mit dem Troutonschen Quotienten $\frac{\lambda}{T}$ erhalten worden. Dieser Quotient ist, wie Arbeiten[4]) von R. Schiff, W. Luginin, J. Brown zeigen, für Homologe, deren Siedepunkte nicht sehr weit auseinander liegen, weitgehend konstant[5]), und es lässt sich auch bei Kettenisomeren kein 1% übersteigender Unterschied fest-

[1]) 0·002 kcal./Grad = 2 cal./Grad = R sind als äussere Arbeit abgezogen worden, um mit der inneren (wahren) Verdampfungswärme zu rechnen. Eigentlich müssten die bei Zimmertemperatur (bei welcher ja die V. W. bestimmt werden) und nicht die bei den verschiedenen Siedepunkten gültigen Verdampfungswärmen verglichen werden, doch ist die Umrechnung wegen ungenügender Kenntnis der spez. Wärmen zu unsicher. Aus demselben Grunde scheitert der noch rationellere Vergleich beim absoluten Nullpunkt.

[2]) Loc. cit.

[3]) Loc. cit. und Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**, 815 (1903).

[4]) R. Schiff, Ann. d. Chemie **234**, 338 (1886). W. Luginin, Ann. de Chim. et Phys. **13**, 289 (1898); **26**, 228 (1902). J. Brown, Journ. chem. Soc. **83**, 987 (1903).

[5]) Nach W. Kurbatow [Journ. russ. phys.-chem. Ges. **40**, 1493 (1908)] erreicht der Quotient innerhalb einer homologen Reihe ein Maximum für Siedepunkte von 100—125°, um sowohl zu niedrigen als zu höheren Temperaturen abzufallen. Der nur durch sehr wenige Beispiele belegte Abfall bei höheren Temperaturen ist aber jedenfalls nicht gross, denn es ist z. B. zwischen den Koeffizienten für Äthylnonylat (Sdp. 227°) und Äthylisobutyrat (110°) oder für Oktylalkohol (196°) und Butylalkohol (117°) kein Unterschied zu bemerken.

stellen. Es wurde deshalb mit einem für jede Körperklasse konstanten, den genannten Arbeiten entnommenen mittleren Quotienten gerechnet.

Tabelle 3 lässt keinen Zweifel übrig, dass bei isomeren Alkoholen, Ketonen und Estern dem höheren Siedepunkt eine grössere V. W. entspricht. Bei dem Versuch eines quantitativen Vergleichs darf man aber nicht vergessen, in wie hohem Grade die kleinen Differenzen der V. W. durch Messungsfehler und geringfügige Verunreinigungen der Präparate gefälscht sein können. Es muss deshalb weiteren Präzisionsbestimmungen die Prüfung vorbehalten bleiben, ob der Quotient $\frac{\Delta_2}{\Delta\lambda}$, der das Verhältnis zwischen der Differenz der intramolekularen Energie (V. W.) zur Differenz der intermolekularen Energie (Verdampfungswärme) wiedergibt und in der Tabelle 3 in den Grenzen 10–30[1]) schwankt, in Wirklichkeit nicht eine bessere Konstanz für die drei Körperklassen aufweist.

Es sei noch erwähnt, dass man auf Grund von Messungen von F. Stohmann[2]) und seiner Mitarbeiter eine deutliche Erniedrigung der V. W. durch Seitenketten auch bei einbasischen Säuren bemerken kann, besonders nach Umrechnung seiner Werte auf den Dampfzustand[3]).

Während in allen bisher erwähnten Fällen die Seitenkette eine Erniedrigung der V. W. bedingt, ist bei den erheblichen von Stohmann[4]) festgestellten Unterschieden in der V. W. zwischen isomeren zweibasischen Säuren das umgekehrte festzustellen; so ist z. B. die V. W. der Methylmalonsäure um etwa 6 kcal. grösser als die der Bernsteinsäure. Man muss schliessen, dass hier der Haupteffekt nicht von der Wirkung der Seitenkette auf benachbarte Atome oder Gruppen, sondern von der offenbar abstossenden Wirkung der zwei Carboxylgruppen aufeinander herrührt, deren Entfernung durch die Seitenkette vermindert wird. Auf den Zusammenhang mit der Abstufung der Affinitätsgrössen dieser isomeren Säuren wird bei anderer Gelegenheit eingegangen werden.

Der im obigen für Kettenisomere festgestellte Parallelismus zwischen der Schwächung der molekularen Aussenkräfte und der Zu-

[1]) Bei den Alkoholen $C_6H_{14}O$ ist der Unterschied der V. W. von 11·6 kcal anormal gross in Anbetracht der kaum merklichen Siedepunktsdifferenz. Zubow (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**, 815 [1903]) gibt für die Siedepunkte der von ihm verbrannten Präparate beim Pinakolinalkohol 120—121°, beim Methyldiäthylcarbinol 119—121° an.

[2]) Journ. f. prakt. Chemie **49**, 108 (1894).

[3]) Leider sind die Werte der V.W.kettenisomerer primärer Amine (P. Lemoult, Ann. de Chim. et de Phys. **10**, 395 [1907]) nicht genau genug, um für diese den Einfluss der Seitenketten feststellen zu können.

[4]) Loc. cit., S. 119.

nahme der intramolekularen Absättigung der Atomkräfte, der sich wohl noch bei anderen Klassen von Isomeren wiederfinden wird, trifft durchaus nicht allgemein zu: er versagt nicht nur vollständig beim Vergleich primärer und tertiärer Amine (z. B. Propylamin, Siedepunkt 49°, V. W. 559·4 kcal., Trimethylamin 3·5° und 579·8 kcal.), die sich ja bereits in bezug auf die Hauptbindungen voneinander unterscheiden, sondern auch z. B. bei

Methyleugenol $(CH_3O)_2(1,2)C_6H_3(4)CH_2.CH{=}CH_2$, Siedepunkt 244°, V. W. 1458·5 kcal.,

Methylisoeugenol $(CH_3O)_2(1,2)C_6H_3(4)CH{=}CH.CH_3$, Siedepunkt 263°, V. W. 1447·4 kcal.

und analogen Isomeren (Safrol-Isosafrol, Apiol-Isoapiol), die sich nur durch die Lage der doppelten Bindung voneinander unterscheiden. Dasselbe gilt für Hexamethylen und Hexylen.

Es ist nicht ohne Interesse, dass, wie der hohe Wert (10—30) des Quotienten $\frac{A_2}{A\lambda}$ in Tabelle 3 zeigt, einer bestimmten Änderung der Innenenergie eine relativ nur kleine Änderung der Aussenenergie entspricht. Das steht natürlich im Zusammenhang mit der Tatsache, dass bei organischen Stoffen die Atomkräfte von einer anderen Grössenordnung sind als die Molekularkräfte: so beträgt z. B. die molare Sublimationswärme vom festen Hexan etwa 8 kcal., während die Energie, die zur Aufspaltung seiner dampfförmigen Molekel in Atome nötig ist, mindestens[1]) 1507 kcal./Mol ausmacht. Die kristallisierten organischen Stoffe stellen somit typische Molekülgitter[2]) vor.

4. Siedepunkte von Isomeren.

Im Lichte der obigen Ausführungen, deren Geltungsbereich noch durch weitere experimentelle Untersuchungen festgestellt werden muss, ist der tiefere Grund für die Siedepunktsverschiedenheit zwischen Kettenisomeren in den Unterschieden in deren Energieinhalt zu suchen.

---

[1]) Wenn man die auf Grund der Arbeit von H. Kohn (Zeitschr. f. Physik **3**, 143 [1920]) jetzt als die wahrscheinlichsten anzusehenden von mir (Ber. d. d. chem. Ges. **53**, 656 [1920]) als untere Grenze angegebenen Bildungswärmen: 69 kcal. für eine $C{-}C$-Bindung, 83 kcal. für eine $C{-}H$-Bindung in Rechnung setzt.

[2]) Vgl. R. Willstätter, Zeitschr. f. angew. Chemie **32**, 331 (1919); A. Reis, Zeitschr. f. Elektrochemie **26**, 412 (1920).

Man wird wohl deshalb umgekehrt auf Grund der so einfach zu bestimmenden Siedepunkte Schlüsse in bezug auf die Abstufung des Energieinhalts solcher Kettenisomeren ziehen können, deren V. W. nicht genügend bekannt sind.

Tabelle 4.

Siedepunktsunterschiede isomerer Kohlenwasserstoffe.

		Siedepunkt	Δ[1]
C_6H_{14}	*n*-Hexan	*68·9*	0
	2-Methylpentan	62	7
	2, 3-Dimethylbutan	58·1	10·8
	2, 2-Dimethylbutan	49·1	19·8*
C_7H_{16}	*n*-Heptan	*98·2*	0
	2-Methylhexan	90·0	8·2
	3-Äthylpentan	91—92	7
	2, 4-Dimethylpentan	84	14
	2, 2-Dimethylpentan	79	19*
C_8H_{18}	*n*-Oktan	*124·7*	0
	2-Methylheptan	116·0	8·7
	3-Methylheptan	117·6	7·1
	4-Methylheptan	118·0	6·7
	2, 3-Dimethylhexan	113·9	10·8
	2, 4-Dimethylhexan	110·0	14·7
	2, 5-Dimethylhexan	108·3	16·4
	3, 4-Dimethylhexan	116·5	8·2
	2, 3-Methyläthylpentan	114	11
	2, 2, 3-Trimethylpentan	110·6	14·1
	2, 2, 3, 3-Tetramethylbutan	106·0	18·7
C_9H_{20}	*n*-Nonan	*149·5*	0
	4-Methyloktan	141·3	8·2
	2, 4-Dimethylheptan	133	16·5
	2, 5-Dimethylheptan	135	14·5
	2, 2, 5-Trimethylhexan	126	23·5
$C_{10}H_{22}$	*n*-Dekan	*173*	0
	2, 6-Dimethyloktan	159	14
	2, 7-Dimethyloktan	159·7	13
	3, 6-Dimethyloktan	160	13

[1] Δ = Differenz gegen das normale Isomere.

* Stoffe mit einem quaternären *C*-Atom.

Wir wollen nun an der Hand der Siedepunkte isomerer Kohlenwasserstoffe eine wichtige Konsequenz der Tabelle 1 zu prüfen versuchen. Danach müsste eine Seitenkette in einem Kohlenwasserstoff eine Erniedrigung der Energie um $y_m + 2x_m - h$ im Vergleich zum normalen Isomeren bedingen, zwei Seitenketten an verschiedenen C-Atomen müssten eine doppelt so grosse Erniedrigung hervorrufen; dagegen sollten zwei Seitenketten am gleichen C-Atom, das dadurch wie im Tetramethylmethan quaternär wird, eine dreifache also besonders starke Erniedrigung der Energie mit sich bringen. Nimmt man an, dass in einer Körperklasse Siedepunktsdifferenzen ungefähr proportional den Energiedifferenzen sind, so müssten die gleichen Verhältnisse für die Siedepunkte gelten. Um das zu prüfen, sind in Tabelle 4 für eine Reihe von isomeren Kohlenwasserstoffen von Hexan bis Dekan die Siedepunkte und deren Differenzen bezogen auf das normale Isomere zusammengestellt.

In der Tabelle 5 sind die Δ-Werte der Tabelle 4 in drei Gruppen eingeteilt; sie zeigen, welche Erniedrigung des Siedepunkts hervorgerufen wird durch eine Seitenkette, zwei Seitenketten bzw. ein quaternäres C-Atom.

Tabelle 5.

Erniedrigung des Siedepunkts bei Kohlenwasserstoffen.

		Mittel
1 Seitenkette . .	7, 8·2, 7, 8·7, 7·1, 6·7, 8·2	7·3
2 Seitenketten . .	10·8, 14, 10·8, 14·7, 16·4, 8·2, 11, 16·5, 14·5, 14, 13, 13	13·0
1 quatern. C-Atom.	19·8, 19	19·4

Die Schwankungen in derselben Gruppe dürfen nur zum Teil auf Ungenauigkeiten der Siedepunkte zurückgeführt werden. In der Gruppe „1 Seitenkette“ sind die Schwankungen ganz klein, d. h. die Erniedrigung ist in diesem Falle nur wenig abhängig von der Zusammensetzung und der Stelle der Kette, an der die Abzweigung erfolgt. Bei zwei Seitenketten sind aber erhebliche Unterschiede je nach gegenseitiger Lage der zwei Abzweigungsstellen zu bemerken, die man als Wirkung der Seitengruppen aufeinander auffassen muss[1]). Da wir uns aber in vorliegender Arbeit mit der Berücksichtigung der Kantenbindungen be-

[1]) Eine wertvolle Zusammenstellung des Materials und die Diskussion einer Reihe empirischer Regelmässigkeiten findet man bei H. Kauffmann, Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution, Stuttgart (1921).

gnügen wollen, sind in der Tabelle 5 in jeder Gruppe die Mittelwerte gebildet. Die so resultierenden Zahlen 7·3 : 13·0 : 19·4 stehen in der Tat ungefähr im Verhältnis 1 : 2 : 3[1]).

Als weitere Anwendung der Siedepunkte sei die aus Tabelle 1 sich ergebende Ausnahmestellung des Methans in der homologen Reihe betrachtet. Während die Zunahme der V. W. für eine CH_2-Gruppe vom Äthan ab durch (2) dargestellt wird, beträgt sie beim Übergang vom Methan zum Äthan, wie Tabelle 1 lehrt:

$$-y_c - 2x_c - 6x_m + z + 2v. \qquad (7)$$

Durch Subtraktion des Ausdrucks (2) von (7) findet man

$$y_m - 2x_m + h, \qquad (5')$$

also wiederum den mit (5) identischen Ausdruck. Der Unterschied zwischen der V. W. von Methan und Äthan müsste danach deutlich

Tabelle 6.

Stoff	Siedepunkt	Δ
CH_4 . . .	—164	
C_2H_6 . .	— 84·1	79·9
C_3H_8 . .	— 44·5	39·6
C_4H_{10} . .	— 0·1	44·4
C_5H_{12} . .	+ 36·2	36·3
C_6H_{14} . .	68·9	32·7
C_7H_{16} . .	98·4	29·5

(um 1—2 kcal.) grösser sein als der zwischen den folgenden Gliedern der homologen Reihe. Die Genauigkeit der entsprechenden Messungen

[1]) Bei 2, 2, 5-Trimethylhexan summieren sich zu dem in Tabelle 4 höchsten Wert 23·5° die Einflüsse des quaternären C-Atoms und einer Seitenkette. Der in dem analogen Fall des 2, 2, 3-Trimethylpentans auftretende relativ kleine Δ-Wert von nur 14·1° zeigt deutlich die den Siedepunkt erhöhende Wirkung einer nahen Nachbarschaft der Seitenketten. Auch bei den Dimethylhexanen steigt ja der Siedepunkt in der Reihenfolge 2·5, 2·4, 2·3, d. h. mit der Annäherung der Abzweigungsstellen. Ähnlich verhält es sich mit dem 2, 2, 3, 3-Tetramethylbutan, dessen zwei unmittelbar benachbarte quaternäre C-Atome keine grössere Depression des Siedepunkts hervorrufen, als das eine bei 2, 2-Dimethylpentan. (Näheres vgl. Kauffmann, loc. cit. und L. Clarke, Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 520 [1911], **34**, 60, 674, 680 [1912]). Es ist klar, dass man auf Grund dieser Regelmässigkeiten, falls sich ihr Spiegelbild in der Abstufung der Verbrennungswärmen finden sollte, wird ableiten können, in welcher Weise die gegenseitige Wirkung von Atomen zu berücksichtigen ist, die nicht einem gemeinsamen Tetraeder angehören.

von Thomsen und Berthelot reicht nicht aus, um diese Forderung eindeutig zu prüfen. Wenn sich jedoch der oben für Kettenisomere nachgewiesene Parallelismus zwischen V. W. und Siedepunkten auch auf solche Fälle erstreckt, müsste der Siedepunkt des Methans stärker von dem des Äthans abweichen, als es der Gang der Siedepunktsdifferenzen bei höheren Homologen erwarten liesse. Wie Tabelle 6 zeigt, ist dies in der Tat der Fall.

Betrachtet man die Δ-Werte zwischen den Siedepunkten, so würde man bei normaler Abstufung in der homologen Reihe zwischen Methan und Äthan eine Differenz von höchstens 50—60° erwarten, während der wirkliche Unterschied 80° beträgt[1]).

In welcher Weise die Energieverhältnisse von isomeren Derivaten der Kohlenwasserstoffe zu behandeln sein werden, können wir kurz erörtern an der Hand einer wertvollen Zusammenstellung der Resultate von N. Menschutkin[2]), der hier einige Daten über die Siedepunkte isomerer substituierter Pentane entnommen seien.

Tabelle 7.

Siedepunkte.

$x =$	J	Δ[3])	$OOCCH_3$	Δ[3])	OH	Δ[3])
n $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.x$	*156*	0	*147·6*	0	*138*	0
γ $CH_3.CH(CH_3).CH_2.CH_2.x.$	148	8	139	8·6	130	8
β $CH_3.CH_2.CH(CH_3).CH_2.x$	145	11	138	9·6	128	10
α $CH_3.CH_2.CH_2.CH(CH_3).x$	144·5	11·5	134	13·6	119	19
α' $CH_3.CH_2.CH(C_2H_5).x$ . .	144·5	11·5	132	15·6	117	21
$\alpha\beta$ $CH_3.CH(CH_3)CH(CH_3).x$.	138	18	125	22·6	112·5	25·5
$\beta\beta$ $CH_3.C(CH_3)_2.CH_2.x$ . .	—	—	126	21·6	113	25
$\alpha\alpha$ $CH_3.CH_2.C(CH_3)_2.x$ . .	127·5	28·5	124	23·6	102	36

Es sei der Einfluss der Seitenkette bei diesen Derivaten mit dem bei den Kohlenwasserstoffen verglichen. Befindet sich der Substituent x in γ-Stellung zur Seitenkette, so ist die Erniedrigung des Siedepunkts um 8°, die eine Seitenkette gegenüber dem normalen Isomeren be-

[1]) Eine weniger formale und mehr das physikalische Wesen treffende Behandlung der Siedepunkte und Verdampfungswärmen wird wohl die Auffassung ermöglichen, dass die Molekularkräfte als Atomkräfte anzusehen sind, die zwischen entfernteren Atomen wirken.

[2]) Besorgt von seinem Sohn B. Menschutkin, Chem. News **100**, 293 (1909).

[3]) Differenz gegen die normale (n) Verbindung.

dingt, praktisch dieselbe wie der in Tabelle 5 im Mittel für Kohlenwasserstoffe erhaltene Wert 7·3°. Die Erniedrigung ist also auch hier auf die Wirkungen zwischen *C*- und *H*-Atomen zurückzuführen, die substituierende Gruppe *x* übt wegen ihrer erheblichen Entfernung von der Seitenkette keinen von dem in der normalen Verbindung merklich verschiedenen Einfluss auf den Siedepunkt aus. Hingegen ist bei den β-Substitutionsprodukten ein bereits deutlicher, bei den α-Produkten ein erheblicher spez. Einfluss des Substituenten zu merken, der in der Reihenfolge $J < OOCCH_3 < OH$ zunimmt. Bei zwei Seitenketten wachsen die Effekte im richtigen Sinne. Man wird natürlich bei α-Produkten zur Erklärung in erster Linie auch zwischen *x* und *C* bzw. zwischen *x* und *H* Kantenbindungen heranzuziehen versuchen. Ein quantitativer Vergleich der Effekte, z. B. bei einer und zwei Seitenketten kompliziert sich jedoch dadurch, dass nicht nur solche Atome aufeinander wirken, die auf einer gemeinsamen Kante des Tetraeders liegen (α-Stellung), sondern auch entferntere (β-Stellung) hier in noch höherem Grade als bei den Kohlenwasserstoffen. Auf eine nähere Analyse wollen wir deshalb nicht eingehen.

5. Spez. Wärme von Kettenisomeren.

Bekanntlich erstreckt sich das vom Standpunkt der Regel von Dulong und Petit bei Zimmertemperatur anormale Verhalten des elementaren Kohlenstoffs auch auf die organischen Verbindungen: um deren Molarwärme als Summe der Atomwärmen darzustellen, muss man nach Kopp dem Kohlenstoff bzw. Wasserstoff in Verbindungen die weit vom normalen Wert 6·4 cal./Grad abweichende Atomwärme 1·8 bzw. 2·3 cal./Grad zuschreiben[1]). Nun führt die Quantentheorie[2]) die anormale Stellung des Diamanten auf die hohe Schwingungszahl seiner Atome zurück, die ihrerseits durch die kleine Masse der Kohlenstoffatome und die starken Kräfte, durch die diese im Kristall gebunden sind, bedingt wird. Da, wie in der früheren Arbeit bewiesen wurde, die Festigkeit der *C*—*C*-Bindung im Diamanten praktisch gleich der in den aliphatischen Verbindungen ist, bietet die kleine Atomwärme des *C* auch in Verbindungen dem Verständnis keine Schwierigkeiten. Es dürfte wohl gelingen, eine rationelle Theorie der thermischen Eigenschaften der einfachsten Kohlenwasserstoffe im Anschluss an die des

[1]) Vgl. z. B. S. Smiles und R. O. Herzog, Chemische Konstitution und physikalische Eigenschaften, S. 149 (1914).

[2]) Vgl. W. Nernst, Theoretische Chemie, S. 266 ff. (1921).

Diamanten zu entwickeln, wenn deren spez. Wärme näher untersucht wäre.

Über die spez. Wärme von Kettenisomeren lässt sich nun vom Standpunkt dieser Arbeit folgendes sagen. Wenn in Isomeren mit Seitenketten entsprechend der kleineren V. W. ein höherer Grad der Absättigung der Kräfte, d. h. eine grössere Bindungsfestigkeit vorliegt, ist im allgemeinen zu erwarten, dass bei diesen Isomeren die Schwingungszahlen der Atome gegen die normalen Verbindungen etwas erhöht sein werden. Dann müsste aber die Abweichung von dem Wert 6·4 (pro jedes Atom) bei Iso-Verbindungen grösser, die spez. Wärme somit kleiner sein als bei ihren normalen Isomeren. Dies trifft in der Tat in den meisten Fällen zu, wie die folgenden Daten zeigen, die für die zu vergleichenden Isomeren stets auf das gleiche Temperaturintervall bezogen sind.

Tabelle 8. Spez. Wärme.

	Spez. Wärme		Spez. Wärme
n-Heptan	0·5074[1]	*n*-Buttersäure	0·4440[2]
Iso-Heptan	0·5005	Iso-Buttersäure	0·4352
n-Dekan	0·5021[1]	*n*-Butyrylchlorid	0·3983[3]
Iso-Dekan	0·4951	Iso-Butyrylchlorid	0·3911
Allylbutyrat	0·4330[2]		
Allylisobutyrat	0·4305		

Dass jedoch diese einfache Überlegung die Frage nicht allgemein zu beantworten vermag, beweist die Ausnahmestellung, die unter den bisher untersuchten Stoffen mit Sicherheit nur den Alkoholen zukommt; wie die folgende kleine Zusammenstellung[4]) zeigt, besitzen unter diesen

	Temp.-Intervall	Spez. Wärme
n-Propylalkohol	21·5—90·1°	0·675
Iso-Propylalkohol	21—80°	0·706
n-Butylalkohol	20—114·5°	0·689
Iso-Butylalkohol	21—108·5°	0·716

[1]) Ch. Mabery und A. Goldstein, Amer. Chem. Journ. **28**, 66 (1902).
[2]) R. Schiff, Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 376 (1887).
[3]) M. A. von Reis, Wied. Ann. **13**, 460 (1881).
[4]) W. Luginin, Ann. de Chim. et de Phys. **13**, 289 (1898).

die Isoverbindungen trotz ihrer kleineren V. W. eine höhere spez. Wärme.

Eine Erklärungsmöglichkeit liegt in der Annahme vor, dass in manchen Fällen die Verteilung der Kräfte in isomeren Molekeln so erfolgen kann, dass einem kleineren Gesamtenergieinhalt eine lockerere Bindung einiger besonders schwingungsfähiger Atome oder Gruppen (*OH*) entspricht. Diese Verhältnisse lassen hoffen, dass auch das Studium der spez. Wärmen der Isomeren besonders bei tiefen Temperaturen sehr wertvolle Aufschlüsse über die Kräfte in organischen Stoffen liefern würde.

6. Zusammenfassung.

1. Nimmt man bei der Analyse der Verbrennungswärmen (V.W.) als erste Annäherung an, dass nur nächstbenachbarte Atome energetisch merkliche Wirkungen aufeinander ausüben, so erscheint die Festigkeit einer *C—C*-Bindung im Diamanten etwas grösser als in aliphatischen Kohlenwasserstoffen.

2. Die daraus gezogene Folgerung, dass die V. W. der Kohlenwasserstoffe mit verzweigten Ketten etwas niedriger sein sollte als die der normalen Isomeren, stimmt mit der Erfahrung überein.

3. Zur Deutung dieser Verhältnisse wird angenommen: 1. dass die Energie der *C—C*-Bindung in aliphatischen Stoffen (Diamant inbegriffen) konstant ist, gleichgültig ob die betreffenden *C*-Atome nur mit weiteren *C*- oder auch mit *H*-Atomen verbunden sind; 2. dass auch entferntere Atome energetisch merkliche Kraftwirkungen aufeinander ausüben. Als zweite Annäherung werden bei der quantitativen Analyse nur die als „Kantenbindungen" bezeichneten Wirkungen von Atomen, die auf einer gemeinsamen Kante des Tetraeders liegen, berücksichtigt.

4. Aus dem Vergleich des Diamanten mit Kohlenwasserstoffen resultiert eine Beziehung $y_m - 2x_m + h \sim 1-2$ kcal. zwischen der Energie der drei Arten von Kantenbindungen (*C—C*, *C—H* und *H—H*). Diese Beziehung weist den Weg zur Erklärung der Verschiedenheiten der Eigenschaften von Kettenisomeren und der Ausnahmestellung, die in homologen Reihen den ersten Gliedern zukommt.

5. Bei (aliphatischen Kohlenwasserstoffen), Alkoholen, Ketonen, Estern, (einbasischen Säuren), besitzen Kettenisomere mit tieferem Siedepunkt (Verdampfungswärme) eine kleinere V. W. Einer stärkeren Absättigung der Kräfte im Molekül entsprechen somit schwächere intermolekulare Kräfte. Die Unterschiede in den Siedepunkten (auch

in den spez. Wärmen) der Kettenisomeren werden somit mit den Unterschieden der intramolekularen Energie in Zusammenhang gebracht, die letzteren werden nach 4. auf die gegenseitigen Wirkungen entfernterer Atome zurückgeführt.

6. Indem auf Grund von 5. Siedepunktsdifferenzen zwischen Kettenisomeren als Mass ihrer Energiedifferenzen angenommen wurden, konnten an der Hand der Siedepunkte einige Konsequenzen der obigen Betrachtungen geprüft und bestätigt, sowie die gegenseitige Wirkung der Atome in substituierten Kohlenwasserstoffen einer vorläufigen Analyse unterzogen werden.

München, Chem. Lab. d. bayer. Akad. d. Wiss., Physik.-chem. Abtlg.
Oktober 1921.

Bücherschau.

Die Relativitätstheorie Einsteins und die physikalischen Grundlagen. Gemeinverständlich dargestellt von Max Born. 242 Seiten mit 129 Figuren und einem Porträt Einsteins. Berlin, Julius Springer, 1920. Preis geh. M. 34.—.

In der ungeheuren Menge von Schriften, die dem Zwecke dienen sollen, die Relativitätslehre einem Publikum verständlich zu machen, das nichts von Vektorrechnung, nichteuklidischer Geometrie und noch höherer Mathematik versteht, die aber, sofern sie überhaupt von Sachverständigen verfasst sind, trotzdem grossenteils nicht nur vom Laien, sondern auch vom Naturwissenschaftler normaler Ausbildung doch nicht ganz verstanden werden, zeichnet sich das Bornsche Werk durch ungemein glückliche Anlage aus. Der Verfasser hat den einzig richtigen Weg eingeschlagen, indem er auf die Grundvorstellungen unserer physikalischen, speziell mechanischen Anschauung und deren historische Entwicklung zurückging und von da aus aufbaute, bis die Krönung des Gebäudes durch die Relativitätslehre erfolgen konnte. Diese Behandlung des Themas gibt ihm natürlich die Möglichkeit des Fortschreitens vom Einfachsten zum Schwereren, und zur Diskussion aller der Begriffe und Zusammenhänge, die später gebraucht werden, bevor von der Relativitätslehre, ja auch nur von der Lorentztransformation die Rede gewesen ist. Dadurch wird eine feste Begründung für jeden neuen Schritt geschaffen, und der Leser braucht sich nur um das zu kümmern, was ihm einige Seiten vorher eben klar gemacht worden ist, und nicht anderswo Belehrungen zu suchen, was man unter Impuls, Trägheit, Lichtgeschwindigkeit oder Kraftlinie versteht. Solche Fundamentalbegriffe klar zu definieren und ihre Zusammenhänge aufzuzeigen, ist aber unbedingt erforderlich für die Leser, die nur über die gewöhnliche naturwissenschaftliche Ausbildung verfügen. Denn auch ihnen — das steht wohl ausser Zweifel — sind diese Begriffe nur ausnahmsweise hinreichend geläufig, und gerade sie sind es, für die ein verständliches Buch über die Relativitätslehre dringend erforderlich ist, viel mehr als das grosse Publikum, das nur der Mode wegen danach fragt. Der Verfasser kommt ihnen bezüglich der Anforderungen an Vorkenntnisse äusserst weit entgegen, weiter sogar, als es unbedingt nötig erscheint. Er beschränkt sich in mathematischer Hinsicht auf die Kenntnis von linearen Gleichungen und Quadratwurzeln, verlangt nicht einmal Logarithmen und Winkelfunktionen, und bedient sich dafür sehr weitgehend ausserordentlich anschaulicher graphischer Darstellungen

Mit dieser Behandlungsweise vollbringt er allerdings ein pädagogisches Kunststück, wie überhaupt das ganze Buch eine pädagogische Musterleistung ist, aber unerlässlich ist ein so weitgehender Verzicht auf allgemein geläufige Hilfsmittel doch wohl nicht. Denn wer nicht weiss, was ein Logarithmus ist, den sollte man doch über die Relativitätslehre nicht aufzuklären versuchen.

Den sachlichen Gehalt des Buches kennzeichnen ausreichend die Kapitelüberschriften: Geometrie und Kosmologie; Die Grundgesetze der klassischen Mechanik; Das Newtonsche Weltsystem; Die Grundgesetze der Optik; Die Grundgesetze der Elektrodynamik; Das spezielle Einsteinsche Relativitätsprinzip; Die allgemeine Relativitätstheorie Einsteins.

Einer Empfehlung bedarf das Werk nicht; jeder Nichtmathematiker, der es zur Hand nimmt, wird finden, dass es die klarste Darstellung der physikalischen Relativitätslehre ist, die ihm bis dahin vorgekommen ist, und zugleich ein sehr lehrreiches Repetitorium der Grundlagen der Physik. *C. D.*